

Title Terms: MANUFACTURE; METHOD; MEMBRANE; FORMING; COMPOSITION;
INTERLAYER; INSULATE; MEMBRANE; SEMICONDUCTOR; ELEMENT; ONE; KIND; SILANE
; COMPOUND; HYDROLYSIS; PRESENCE; NITROGEN; ONIUM; SALT
Derwent Class: A26; A85; E11; G02; L03; U11
International Patent Class (Main): C09D-183/04
International Patent Class (Additional): C09D-183/02; C09D-183/14
File Segment: CPI; EPI

→ 1/5/2

DIALOG(R)File 352:Derwent WPI
(c) 2004 Thomson Derwent. All rts. reserv.

014313113 **Image available**

WPI Acc No: 2002-133815/200218

XRAM Acc No: C02-041195

XRPX Acc No: N02-101222

Film for interlayer insulating film, used in semiconductor elements, has
specific film density

Patent Assignee: JSR CORP (JAPS)

Number of Countries: 001 Number of Patents: 001

Patent Family:

Patent No	Kind	Date	Applicat No	Kind	Date	Week
JP 2001203197	A	20010727	JP 200012513	A	20000121	200218 B

Priority Applications (No Type Date): JP 200012513 A 20000121

Patent Details:

Patent No	Kind	Lan Pg	Main IPC	Filing Notes
JP 2001203197	A	20	H01L-021/312	

Abstract (Basic): JP 2001203197 A

NOVELTY - A film has a film density of 0.5 - 1.4 g/cm3.

kekka.TXT

DETAILED DESCRIPTION - The film consists of formula (1).

x=1.3 - 1.9;

y=0.2 - 8.0;

z=0.6 - 7.0

USE - The method forms the film for an interlayer insulating film
for use in a semiconductor element.

ADVANTAGE - The film has superior dielectric constant and
mechanical strength.

pp; 20 DwgNo 0/0

Title Terms: FILM; INTERLAYER; INSULATE; FILM; SEMICONDUCTOR; ELEMENT;
SPECIFIC; FILM; DENSITY

Derwent Class: A82; A85; G02; L03; U11

International Patent Class (Main): H01L-021/312

International Patent Class (Additional): C09D-005/25; C09D-183/06;

H01L-021/316

File Segment: CPI; EPI

→ 1/5/3

DIALOG(R)File 352:Derwent WPI
(c) 2004 Thomson Derwent. All rts. reserv.

014270872

WPI Acc No: 2002-091573/200213

Related WPI Acc No: 2002-149260

XRAM Acc No: C02-028431

Composition for film formation, comprises product obtained by hydrolyzing
and condensing at least one silane compound and an organic solvent

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2001-203197

(P 2 0 0 1 - 2 0 3 1 9 7 A)

(43) 公開日 平成13年7月27日 (2001. 7. 27)

(51) Int. Cl. ⁷	識別記号	F I	テームコード (参考)
H01L 21/312		H01L 21/312	C 4J038
C09D 5/25		C09D 5/25	5F058
183/06		183/06	
H01L 21/316		H01L 21/316	G

審査請求 未請求 請求項の数11 O L (全20頁)

(21) 出願番号	特願2000-12513 (P 2000-12513)	(71) 出願人	000004178 ジェイエスアール株式会社 東京都中央区築地2丁目11番24号
(22) 出願日	平成12年1月21日 (2000. 1. 21)	(72) 発明者	塩田 淳 東京都中央区築地二丁目11番24号 ジェイエスアール株式会社内
		(72) 発明者	黒澤 孝彦 東京都中央区築地二丁目11番24号 ジェイエスアール株式会社内
		(74) 代理人	100085224 弁理士 白井 重隆

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 膜、および膜の形成方法

(57) 【要約】

【課題】 半導体素子などにおける層間絶縁膜として有用な、低誘電率、高弾性率のポリオルガノシロキサン系の膜を得る。

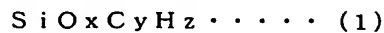
【解決手段】 下記一般式 (1) で表される構造からなり、かつ膜密度が $0.5 \sim 1.4 \text{ g/cm}^3$ であるポリオルガノシロキサン系の膜。

$$\text{SiO}_x\text{CyHz} \cdots \cdots (1)$$

(式中、 $1.3 < x < 1.9$ 、 $0.2 < y < 8.0$ 、 $0.6 < z < 7.0$ である。)

【特許請求の範囲】

【請求項1】 下記一般式(1)で表される構造からなり、かつ膜密度が $0.5 \sim 1.4 \text{ g/cm}^3$ であることを特徴とする膜。



(式中、 $1.3 < x < 1.9$ 、 $0.2 < y < 8.0$ 、 $0.6 < z < 7.0$ である。)

【請求項2】 炭素含有量が $1.0 \times 10^{21} \sim 3.0 \times 10^{22} \text{ atm/cm}^3$ である請求項1記載の膜。

【請求項3】 膜厚が $3 \mu\text{m}$ 以下である請求項1記載の膜。 10

【請求項4】 BJH法による空孔分布測定による 10 nm 以上の空孔が 5% 以下である請求項1記載の膜。

【請求項5】 電子顕微鏡観察による空孔径測定による 1 nm 以上の空孔が $5 \text{ 個}/100 \text{ nm}^2$ 以下である請求項1記載の膜。

【請求項6】 下記の(a)～(d)の条件を満たす請求項1記載の膜。

(a) 弾性率 $\geq 2.5 \text{ GPa}$

(b) 凝集破壊強度 $\geq 30 \text{ MPa}$ 20

(c) 屈折率 ≤ 1.40

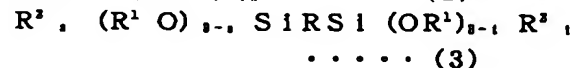
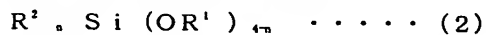
(d) 1% 重量減少温度 $\geq 400^\circ\text{C}$

【請求項7】 半導体用基体上に形成された請求項1記載の膜。

【請求項8】 半導体装置の1部を構成する請求項1記載の膜。

【請求項9】 請求項1記載の膜からなる絶縁膜。

【請求項10】 (A) 下記一般式(2)で表される化合物および下記一般式(3)で表される化合物の群から選ばれた少なくとも1種のシラン化合物、その加水分解物および/またはその縮合物、 30



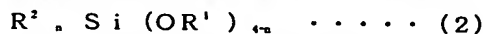
(一般式(2)～(3)中、 R^1 および R^2 は、同一でも異なっても良く、それぞれ1価の有機基、 R は2価の有機基を示し、 n は $0 \sim 2$ の整数、 s および t は $0 \sim 1$ の整数である。)

(B) 有機ポリマー、ならびに

(C) 有機溶媒

を含む膜形成用組成物を、基体に塗布し、加熱することを特徴とする、請求項1～9いずれか1項記載の膜の形成方法。

【請求項11】 (A) 下記一般式(2)で表される化合物および下記一般式(3)で表される化合物の群から選ばれた少なくとも1種のシラン化合物を、



(一般式(2)～(3)中、 R^1 および R^2 は、同一で 50

も異なっても良く、それぞれ1価の有機基、 R は2価の有機基を示し、 n は $0 \sim 2$ の整数、 s および t は $0 \sim 1$ の整数である。]

(D) アルカリ触媒

の存在下に、加水分解・縮合して得られる加水分解縮合物の重量平均分子量を $5 \text{ 万} \sim 1,000 \text{ 万}$ となした膜形成用組成物を、基体に塗布し、加熱することを特徴とする、請求項1～9いずれか1項記載の膜の形成方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、特定構造の低密度膜、およびこの膜の形成方法に関し、さらに詳しくは、誘電率特性、機械強度などに優れた膜、およびこの膜の形成方法に関する。

【0002】

【従来の技術】従来、半導体素子などにおける層間絶縁膜として、CVD法などの真空プロセスにより形成されたシリカ(SiO_2)膜が多用されている。そして、近年、より均一な層間絶縁膜を形成することを目的として、SOG(Spin on Glass)膜と呼ばれるテトラアルコキシランの加水分解生成物を主成分とする塗布型の絶縁膜も使用されるようになってきている。また、半導体素子などの高集積化に伴い、有機SOGと呼ばれるオルガノポリシロキサンを主成分とする低誘電率の層間絶縁膜が開発されている。しかしながら、半導体素子などのさらなる高集積化に伴い、より優れた導体間の電気絶縁性が要求されており、したがって、より低誘電率の層間絶縁膜材料が求められるようになってきている。

【0003】そこで、特開平6-181201号公報には、層間絶縁膜材料として、より低誘電率の絶縁膜形成用塗布型組成物が開示されている。この塗布型組成物は、吸水性が低く、耐クラック性に優れた半導体装置の絶縁膜を提供することを目的としており、その構成は、チタン、ジルコニウム、ニオブおよびタンタルから選ばれる少なくとも1種の元素を含む有機金属化合物と、分子内にアルコキシ基を少なくとも1個有する有機ケイ素化合物とを縮重合させてなる、数平均分子量が 500 以上のオリゴマーを主成分とする絶縁膜形成用塗布型組成物である。しかしながら、従来の無機系層間絶縁膜材料の誘電率は、 3.0 以上であり、高集積化には不十分である。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、誘電率特性を改善し、機械強度などのバランスにも優れた層間絶縁膜に適した膜を提供することを目的とする。

【0005】

【課題を解決するための手段】本発明は、下記一般式(1)で表される構造からなり、かつ膜密度が $0.5 \sim 1.4 \text{ g/cm}^3$ であることを特徴とする膜に関する。 $\text{SiO}_x\text{CyHz} \cdots \cdots (1)$

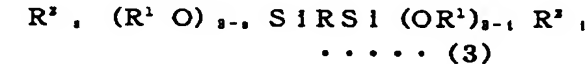
(式中、 $1.3 < x < 1.9$ 、 $0.2 < y < 8.0$ 、 $0.6 < z < 7.0$ である。)

ここで、上記膜は、炭素含有量が $1.0 \times 10^{21} \sim 3.0 \times 10^{22} \text{ atm/cm}^3$ であることが好ましい。また、上記膜は、膜厚が $3 \mu\text{m}$ 以下であることが好ましい。さらに、上記膜は、BJH法による空孔分布測定による 10 nm 以上の空孔が 5% 以下であることが好ましい。さらに、上記膜は、電子顕微鏡観察による空孔径測定による 1 nm 以上の空孔が 5 個/ 100 nm^2 以下であることが好ましい。さらに、上記膜は、下記の(a) 10

- (a) 弾性率 $\geq 2.5 \text{ GPa}$
- (b) 凝集破壊強度 $\geq 30 \text{ MPa}$
- (c) 屈折率 ≤ 1.40
- (d) 1% 重量減少温度 $\geq 400^\circ\text{C}$

さらに、上記膜としては、半導体用基体上に形成された膜が挙げられる。また、上記膜としては、半導体装置の1部を構成する膜が挙げられる。さらに、上記膜としては、絶縁膜が挙げられる。次に、本発明は、(A)下記一般式(2)で表される化合物(以下「化合物(2)」

以下「化合物(3)」ともいう)の群から選ばれた少なくとも1種のシラン化合物、その加水分解物および



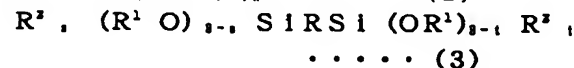
[一般式(2)~(3)中、 R^1 および R^2 は、同一でも異なっても良く、それぞれ1価の有機基、 R は2価の有機基を示し、 n は $0 \sim 2$ の整数、 s および t は $0 \sim 1$ の整数である。]

(B) 有機ポリマー、ならびに

(C) 有機溶媒

を含む膜形成用組成物(以下「組成物(1)」ともいう)を、基体に塗布し、加熱することを特徴とする、上記膜の形成方法(以下「形成方法(1)」ともいう)に関する。次に、本発明は、(A)下記一般式(2)で表される化合物[化合物(2)]および下記一般式(3)で表される化合物[化合物(3)]の群から選ばれた少なくとも1種のシラン化合物を、

$\text{R}^2, \text{Si}(\text{OR}^1)_n, \dots \dots \dots (2)$



[一般式(2)~(3)中、 R^1 および R^2 は、同一でも異なっても良く、それぞれ1価の有機基、 R は2価の有機基を示し、 n は $0 \sim 2$ の整数、 s および t は $0 \sim 1$ の整数である。]

(D) アルカリ触媒

の存在下に、加水分解・縮合して得られる加水分解縮合物の重量平均分子量を 5 万 $\sim 1,000$ 万となした膜形

成用組成物(以下「組成物(2)」ともいう)を、基体に塗布し、加熱することを特徴とする、上記膜の形成方法(以下「形成方法(2)」ともいう)に関する。

【0006】

【発明の実施の形態】本発明の膜

本発明の膜は、下記一般式(1)で表される構造からなり、かつ膜密度が $0.5 \sim 1.4 \text{ g/cm}^3$ である。

$\text{SiO}_x\text{CyHz} \dots \dots (1)$

(式中、 $1.3 < x < 1.9$ 、 $0.2 < y < 8.0$ 、 $0.6 < z < 7.0$ である。)

一般式(1)においては、 x 、 y 、 z の数値範囲は、好ましくは $1.4 < x < 1.9$ 、 $0.2 < y < 7.0$ 、 $0.6 < z < 6.0$ 、さらに好ましくは $1.5 < x < 1.9$ 、 $0.2 < y < 6.0$ 、 $0.6 < z < 5.0$ である。一般式(1)において、 x 、 y 、 z を上記の範囲とすることによって、本発明の膜が低誘電率、かつ高機械強度を発現することができる。本発明において、上記 x 、 y 、 z の数値は、本発明記載の膜形成用組成物を本発明記載の方法で塗布および加熱することによって、形成することができる。

【0007】また、本発明の膜の密度は、 $0.5 \sim 1.4 \text{ g/cm}^3$ 、好ましくは $0.6 \sim 1.4 \text{ g/cm}^3$ 、さらに好ましくは $0.6 \sim 1.3 \text{ g/cm}^3$ である。膜密度が 0.5 g/cm^3 未満では、充分な機械的強度が得られず、一方、 1.4 g/cm^3 を超えると、低誘電率とならない場合がある。なお、膜密度は、ラザフォード後方散乱法と水素前方散乱法の組み合わせによって、測定した値である。

【0008】本発明の膜の炭素含有量は、通常、 $1.0 \times 10^{21} \sim 3.0 \times 10^{22} \text{ atm/cm}^3$ 、好ましくは $1.0 \times 10^{21} \sim 2.5 \times 10^{22} \text{ atm/cm}^3$ 、さらに好ましくは $1.0 \times 10^{21} \sim 2.0 \times 10^{22} \text{ atm/cm}^3$ である。膜の炭素含有量が $1.0 \times 10^{21} \text{ atm/cm}^3$ 未満では、膜の吸水性が高くなる場合があり、一方、 $3.0 \times 10^{22} \text{ atm/cm}^3$ を超えると、充分な機械的強度が得られない場合がある。なお、膜の炭素含有量は、ラザフォード後方散乱法と水素前方散乱法の組み合わせによって、測定した値である。

【0009】本発明の膜の膜厚は、通常、 $3 \mu\text{m}$ 以下、好ましくは $2.8 \mu\text{m}$ 以下、さらに好ましくは $2.5 \mu\text{m}$ 以下である。膜厚が $3.0 \mu\text{m}$ を超えると、割れや剥がれが生じる場合がある。膜厚は、膜形成用組成物の固形分濃度および/または本発明記載の各塗布方法における各塗布条件を調整することにより、容易に制御することができる。なお、膜厚は、光学式膜厚計(エリプソメーター)により測定される。

【0010】本発明の膜は、BJH法による空孔分布測定による 10 nm 以上の空孔が、通常、 5% 以下、好ましくは 4% 以下、さらに好ましくは 3% 以下である。BJH法による空孔分布測定による 10 nm 以上の空孔が

5%を超えると、誘電率特性や機械的強度などの膜特性の均一性が損なわれる場合があり好ましくない。なお、B J H法による空孔分布測定とは、多孔質体における窒素の吸脱着挙動より細孔径を算出する方法である。

【0011】本発明の膜は、電子顕微鏡観察による空孔径測定による1nm以上の空孔が、通常、5個/100nm²以下、好ましくは4個/100nm²以下、さらに好ましくは5個/100nm²以下である。電子顕微鏡観察による空孔径測定による1nm以上の空孔が、5個/100nm²を超えると、誘電率特性や機械的強度などの膜特性の均一性が損なわれる場合があり好ましくない。なお、電子顕微鏡観察による空孔径測定とは、透過型電子顕微鏡観察において、任意の観察範囲における100nm²あたりの直径1nm以上の空孔の数を測定する方法である。

【0012】本発明の膜は、上記(a)～(d)の条件を満たすことが好ましい。すなわち、本発明の膜において、(a)弾性率は、2.5GPa以上、好ましくは2.8GPa以上、さらに好ましくは3.0GPa以上である。2.5GPa未満では、例えば、半導体用絶縁膜として使用する場合、成形加工時に十分な膜強度が得られない場合がある。なお、(a)弾性率は、連続剛性測定法により、測定された値である。

【0013】また、本発明の膜において、(b)凝集破壊強度は、3.0MPa以上、好ましくは3.5MPa以上、さらに好ましくは3.0MPa以上である。3.0MPa未満では、例えば、半導体絶縁膜として使用する場合の成形加工時に十分な膜強度が得られない場合がある。なお、(b)凝集破壊強度は、セバスチャン法によるスタッドプル試験により、測定された値である。

【0014】さらに、本発明の膜において、(c)屈折率は、1.40以下、好ましくは1.39以下、さらに好ましくは1.38以下である。1.40を超えると、膜の誘電率が高くなる場合があり好ましくない。なお、(c)屈折率は、光学式膜厚計(エリプソメーター)により、測定された値である。

【0015】さらに、本発明の膜において、(d)1%重量減少温度は、400℃以上、好ましくは425℃以上である。400℃未満では、例えば、半導体絶縁膜として使用する場合、半導体装置製造時の加熱により、分解ガスなどが発生する場合があり好ましくない。なお、

(d)1%重量減少温度は、熱重量分析装置(TGA)を用いて、窒素雰囲気中、10℃/minの昇温速度で加熱したときに、重量減少が1%となる温度を測定することにより決定した。

【0016】本発明の膜は、例えば、上記組成物(1)を用いた膜の形成方法(1)、あるいは、組成物(2)を用いた膜の形成方法(2)により、製造することができる。以下、組成物(1)とその膜の形成方法(1)、組成物(2)とその膜の形成方法(2)について、順

次、説明する。

【0017】組成物(1)

組成物(1)においては、膜を形成するベースポリマーとして(A)成分〔化合物(2)～(3)、その加水分解物および/またはその縮合物(以下「加水分解物および/またはその縮合物」を「加水分解縮合物」ともいう)〕を、また多孔質を形成する材料として(B)有機ポリマーを用い、(A)～(B)成分の溶剤として、

(C)有機溶媒を用いる。かくて、(A)～(C)成分を含有する組成物(1)を、浸漬またはスピコート法などにより、シリルウエハなどの基体に塗布し、加熱により、(B)有機ポリマーおよび(C)有機溶媒の除去と、(A)成分の熱重縮合を行なうと、(A)成分がガラス質または巨大高分子の膜を形成するとともに、

(B)有機ポリマーの全部または大部分が分解・除去されることにより、微細孔が形成される。得られる膜は、多孔質の低密度膜であり、CMP耐性に優れ、誘電率が低く、低吸水性のため電気的特性の安定性に優れ、層間絶縁膜材料を形成することができる。

【0018】ここで、(A)成分における上記加水分解物とは、上記(A)成分を構成する化合物(2)～

(3)に含まれるR¹ O-基すべてが加水分解されている必要はなく、例えば、1個だけが加水分解されているもの、2個以上が加水分解されているもの、あるいは、これらの混合物であってもよい。また、(A)成分における上記縮合物は、(A)成分を構成する化合物(2)～(3)の加水分解物のシラノール基が縮合してSi-O-Si結合を形成したものであるが、本発明では、シラノール基がすべて縮合している必要はなく、僅かな一部のシラノール基が縮合したもの、縮合の程度が異なっているものの混合物などをも包含した概念である。

【0019】以下、組成物(1)に用いられる(A)～(C)成分などについて説明し、次いで、組成物(1)の調製方法などについて詳述する。

(A)成分；(A)成分は、2～4個のR¹ O-基を有する化合物(2)および/または4～6個のR¹ O-基を有する化合物(3)を使用する。なお、本発明において、化合物(3)を用いることにより、特にCMP耐性が良好となる。上記一般式(2)～(3)において、R¹～R²は、同一でも異なってもよく、それぞれ1価の有機基である。この1価の有機基としては、アルキル基、アリール基、アリル基、グリシジル基などを挙げることができる。ここで、アルキル基としては、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基などが挙げられ、好ましくは炭素数1～5であり、これらのアルキル基は鎖状でも、分岐していてもよく、さらに水素原子がフッ素原子などに置換されていてもよい。また、アリール基としては、フェニル基、ナフチル基、メチルフェニル基、エチルフェニル基などを挙げることができる。

【0020】一般式(2)で表される化合物の具体例と

しては、上記一般式(2)における $n=0$ の化合物として、テトラメトキシシラン、テトラエトキシシラン、テトラ- n -プロポキシシラン、テトラ- i so-プロポキシシラン、テトラ- n -ブトキシシラン、テトラ- sec -ブトキシシラン、テトラ- $tert$ -ブトキシシラン、テトラフェノキシシランなどを挙げるができる。

【0021】上記一般式(2)における $n=1$ の化合物の具体例としては、メチルトリメトキシシラン、メチルトリエトキシシラン、メチルトリー- n -プロポキシシラン、メチルトリー- i so-プロポキシシラン、メチルトリー- n -ブトキシシラン、メチルトリー- sec -ブトキシシラン、メチルトリー- $tert$ -ブトキシシラン、メチルトリフェノキシシラン、エチルトリメトキシシラン、エチルトリエトキシシラン、エチルトリー- n -プロポキシシラン、エチルトリー- i so-プロポキシシラン、エチルトリー- n -ブトキシシラン、エチルトリー- sec -ブトキシシラン、エチルトリー- $tert$ -ブトキシシラン、エチルトリフェノキシシラン、 n -プロピルトリメトキシシラン、 n -プロピルトリエトキシシラン、 n -プロピルトリー- n -プロポキシシラン、 n -プロピルトリー- i so-プロポキシシラン、 n -プロピルトリー- n -ブトキシシラン、 n -プロピルトリー- sec -ブトキシシラン、 n -プロピルトリー- $tert$ -ブトキシシラン、 n -プロピルトリフェノキシシラン、 i -プロピルトリメトキシシラン、 i -プロピルトリエトキシシラン、 i -プロピルトリー- n -プロポキシシラン、 i -プロピルトリー- i so-プロポキシシラン、 i -プロピルトリー- n -ブトキシシラン、 i -プロピルトリー- sec -ブトキシシラン、 i -プロピルトリー- $tert$ -ブトキシシラン、 i -プロピルトリフェノキシシラン、 n -ブチルトリメトキシシラン、 n -ブチルトリエトキシシラン、 n -ブチルトリー- n -プロポキシシラン、 n -ブチルトリー- i so-プロポキシシラン、 n -ブチルトリー- n -ブトキシシラン、 n -ブチルトリー- sec -ブトキシシラン、 n -ブチルトリー- $tert$ -ブトキシシラン、 n -ブチルトリフェノキシシラン、 sec -ブチルトリメトキシシラン、 sec -ブチル- i -トリエトキシシラン、 sec -ブチル-トリー- n -プロポキシシラン、 sec -ブチル-トリー- i so-プロポキシシラン、 sec -ブチル-トリー- n -ブトキシシラン、 sec -ブチル-トリー- sec -ブトキシシラン、 sec -ブチル-トリー- $tert$ -ブトキシシラン、 sec -ブチル-トリフェノキシシラン、 t -ブチルトリメトキシシラン、 t -ブチルトリエトキシシラン、 t -ブチルトリー- n -プロポキシシラン、 t -ブチルトリー- i so-プロポキシシラン、 t -ブチルトリー- n -ブトキシシラン、 t -ブチルトリー- sec -ブトキシシラン、 t -ブチルトリー- $tert$ -ブトキシシラン、 t -ブチルトリフェノキシシラン、フェニルトリメトキシシ

ラン、フェニルトリエトキシシラン、フェニルトリー- n -プロポキシシラン、フェニルトリー- i so-プロポキシシラン、フェニルトリー- n -ブトキシシラン、フェニルトリー- sec -ブトキシシラン、フェニルトリー- $tert$ -ブトキシシラン、フェニルトリフェノキシシランなどを挙げるができる。

【0022】上記一般式(2)における $n=2$ の化合物の具体例としては、ジメチルジメトキシシラン、ジメチルジエトキシシラン、ジメチル- $ジ$ - n -プロポキシシラン、ジメチル- $ジ$ - i so-プロポキシシラン、ジメチル- $ジ$ - n -ブトキシシラン、ジメチル- $ジ$ - sec -ブトキシシラン、ジメチル- $ジ$ - $tert$ -ブトキシシラン、ジメチルジフェノキシシラン、ジエチルジメトキシシラン、ジエチルジエトキシシラン、ジエチル- $ジ$ - n -プロポキシシラン、ジエチル- $ジ$ - i so-プロポキシシラン、ジエチル- $ジ$ - n -ブトキシシラン、ジエチル- $ジ$ - sec -ブトキシシラン、ジエチル- $ジ$ - $tert$ -ブトキシシラン、ジエチルジフェノキシシラン、 $ジ$ - n -プロピルジメトキシシラン、 $ジ$ - n -プロピルジエトキシシラン、 $ジ$ - n -プロピル- $ジ$ - n -プロポキシシラン、 $ジ$ - n -プロピル- $ジ$ - i so-プロポキシシラン、 $ジ$ - n -プロピル- $ジ$ - n -ブトキシシラン、 $ジ$ - n -プロピル- $ジ$ - sec -ブトキシシラン、 $ジ$ - n -プロピル- $ジ$ - $tert$ -ブトキシシラン、 $ジ$ - n -プロピル- $ジ$ -フェノキシシラン、 $ジ$ - i so-プロピルジメトキシシラン、 $ジ$ - i so-プロピルジエトキシシラン、 $ジ$ - i so-プロピル- $ジ$ - n -プロポキシシラン、 $ジ$ - i so-プロピル- $ジ$ - i so-プロポキシシラン、 $ジ$ - i so-プロピル- $ジ$ - n -ブトキシシラン、 $ジ$ - i so-プロピル- $ジ$ - sec -ブトキシシラン、 $ジ$ - i so-プロピル- $ジ$ - $tert$ -ブトキシシラン、 $ジ$ - i so-プロピル- $ジ$ -フェノキシシラン、 $ジ$ - n -ブチルジメトキシシラン、 $ジ$ - n -ブチルジエトキシシラン、 $ジ$ - n -ブチル- $ジ$ - n -プロポキシシラン、 $ジ$ - n -ブチル- $ジ$ - i so-プロポキシシラン、 $ジ$ - n -ブチル- $ジ$ - n -ブトキシシラン、 $ジ$ - n -ブチル- $ジ$ - sec -ブトキシシラン、 $ジ$ - n -ブチル- $ジ$ - $tert$ -ブトキシシラン、 $ジ$ - n -ブチル- $ジ$ -フェノキシシラン、 $ジ$ - sec -ブチルジメトキシシラン、 $ジ$ - sec -ブチルジエトキシシラン、 $ジ$ - sec -ブチル- $ジ$ - n -プロポキシシラン、 $ジ$ - sec -ブチル- $ジ$ - i so-プロポキシシラン、 $ジ$ - sec -ブチル- $ジ$ - n -ブトキシシラン、 $ジ$ - sec -ブチル- $ジ$ - sec -ブトキシシラン、 $ジ$ - sec -ブチル- $ジ$ - $tert$ -ブトキシシラン、 $ジ$ - sec -ブチル- $ジ$ -フェノキシシラン、 $ジ$ - $tert$ -ブチルジメトキシシラン、 $ジ$ - $tert$ -ブチルジエトキシシラン、 $ジ$ - $tert$ -ブチル- $ジ$ - n -プロポキシシラン、 $ジ$ - $tert$ -ブチル- $ジ$ - i so-プロポキシシラン、 $ジ$ - $tert$ -ブチル- $ジ$ - n -ブトキシシ

ラン、ジ-tert-ブチルジ-sec-ブトキシシラン、ジ-tert-ブチルジ-tert-ブトキシシラン、ジ-tert-ブチルジ-フェノキシシラン、ジフェニルジメトキシシラン、ジフェニルジ-エトキシシラン、ジフェニルジ-n-プロポキシシラン、ジフェニルジ-i-so-プロポキシシラン、ジフェニルジ-n-ブトキシシラン、ジフェニルジ-sec-ブトキシシラン、ジフェニルジ-tert-ブトキシシラン、ジフェニルジ-フェノキシシラン、γ-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、γ-グリシドキシプロピルトリエトキシシランなどを挙げることができる。これらは、1種あるいは2種以上を同時に使用しても良い。

【0023】上記一般式(2)で表される化合物の中では、テトラメトキシシラン、テトラエトキシシランなどのテトラアルコキシシラン、メチルトリメトキシシラン、メチルトリエトキシシランなどのアルキルトリアルコキシシラン、ジメチルジエトキシシラン、ジメチルジメトキシシランなどのジアルキルジアルコキシシランが好ましい。

【0024】本発明の組成物(1)において、上記一般式(2)で表される化合物は2種以上組み合わせ使用することが好ましく、特にn=0の化合物およびn=1の化合物を併用することが耐熱性、誘電特性、機械特性の点で特に好ましい。本発明において、上記一般式

(2)におけるn=0の化合物/上記一般式(2)におけるn=1の化合物/上記一般式(2)におけるn=2の化合物の使用割合は、10~70/100~0/0~30(重量%)が好ましい。

【0025】一方、上記一般式(3)において、Rは、2価の有機基を示し、sおよびtは0~1の整数を示す。ここで、上記一般式(3)において、2価の有機基としては、アルキレン基、アリーレン基などを挙げることができる。ここで、アルキレン基としては、メチレン基、エチレン基などが挙げられ、好ましくは炭素数1~2であり、さらに水素原子がフッ素原子などに置換されていてもよい。また、一般式(3)において、アリーレン基としては、フェニレン基、ナフタレン基などを挙げることができる。

【0026】一般式(3)で表される化合物の具体例としては、ビス(トリメトキシシリル)メタン、ビス(トリエトキシシリル)メタン、ビス(トリ-n-プロポキシシリル)メタン、ビス(トリ-i-プロポキシシリル)メタン、ビス(トリ-n-ブトキシシリル)メタン、ビス(トリ-sec-ブトキシシリル)メタン、ビス(トリ-t-ブトキシシリル)メタンなどのビス(トリアルコキシシリル)メタン類；

【0027】1, 2-ビス(トリメトキシシリル)エタン、1, 2-ビス(トリエトキシシリル)エタン、1, 2-ビス(トリ-n-プロポキシシリル)エタン、1,

2-ビス(トリ-i-プロポキシシリル)エタン、1, 2-ビス(トリ-n-ブトキシシリル)エタン、1, 2-ビス(トリ-sec-ブトキシシリル)エタン、1, 2-ビス(トリ-t-ブトキシシリル)エタンなどの1, 2-ビス(トリアルコキシシリル)エタン類；

【0028】1-(ジメトキシメチルシリル)-1-(トリメトキシシリル)メタン、1-(ジエトキシメチルシリル)-1-(トリエトキシシリル)メタン、1-(ジ-n-プロポキシメチルシリル)-1-(トリ-n-プロポキシシリル)メタン、1-(ジ-i-プロポキシメチルシリル)-1-(トリ-i-プロポキシシリル)メタン、1-(ジ-n-ブトキシメチルシリル)-1-(トリ-n-ブトキシシリル)メタン、1-(ジ-sec-ブトキシメチルシリル)-1-(トリ-sec-ブトキシシリル)メタン、1-(ジ-t-ブトキシメチルシリル)-1-(トリ-t-ブトキシシリル)メタンなどの1-(ジアルコキシメチルシリル)-1-(トリアルコキシシリル)メタン類；

【0029】1-(ジメトキシメチルシリル)-2-(トリメトキシシリル)エタン、1-(ジエトキシメチルシリル)-2-(トリエトキシシリル)エタン、1-(ジ-n-プロポキシメチルシリル)-2-(トリ-n-プロポキシシリル)エタン、1-(ジ-i-プロポキシメチルシリル)-2-(トリ-i-プロポキシシリル)エタン、1-(ジ-n-ブトキシメチルシリル)-2-(トリ-n-ブトキシシリル)エタン、1-(ジ-sec-ブトキシメチルシリル)-2-(トリ-sec-ブトキシシリル)エタン、1-(ジ-t-ブトキシメチルシリル)-2-(トリ-t-ブトキシシリル)エタンなどの1-(ジアルコキシメチルシリル)-2-(トリアルコキシシリル)エタン類；

【0030】ビス(ジメトキシメチルシリル)メタン、ビス(ジエトキシメチルシリル)メタン、ビス(ジ-n-プロポキシメチルシリル)メタン、ビス(ジ-i-プロポキシメチルシリル)メタン、ビス(ジ-n-ブトキシメチルシリル)メタン、ビス(ジ-sec-ブトキシメチルシリル)メタン、ビス(ジ-t-ブトキシメチルシリル)メタンなどのビス(ジアルコキシメチルシリル)メタン類；1, 2-ビス(ジメトキシメチルシリル)エタン、1, 2-ビス(ジエトキシメチルシリル)エタン、1, 2-ビス(ジ-n-プロポキシメチルシリル)エタン、1, 2-ビス(ジ-i-プロポキシメチルシリル)エタン、1, 2-ビス(ジ-n-ブトキシメチルシリル)エタン、1, 2-ビス(ジ-sec-ブトキシメチルシリル)エタン、1, 2-ビス(ジ-t-ブトキシメチルシリル)エタンなどの1, 2-ビス(ジアルコキシメチルシリル)エタン類；

【0031】1, 2-ビス(トリメトキシシリル)ベンゼン、1, 2-ビス(トリエトキシシリル)ベンゼン、1, 2-ビス(トリ-n-プロポキシシリル)ベンゼン

ン、1, 2-ビス(トリ-*i*-プロポキシシリル)ベンゼン、1, 2-ビス(トリ-*n*-ブトキシシリル)ベンゼン、1, 2-ビス(トリ-*sec*-ブトキシシリル)ベンゼン、1, 2-ビス(トリ-*t*-ブトキシシリル)ベンゼン、1, 3-ビス(トリメトキシシリル)ベンゼン、1, 3-ビス(トリエトキシシリル)ベンゼン、1, 3-ビス(トリ-*n*-プロポキシシリル)ベンゼン、1, 3-ビス(トリ-*i*-プロポキシシリル)ベンゼン、1, 3-ビス(トリ-*n*-ブトキシシリル)ベンゼン、1, 3-ビス(トリ-*sec*-ブトキシシリル)ベンゼン、1, 3-ビス(トリ-*t*-ブトキシシリル)ベンゼン、1, 4-ビス(トリメトキシシリル)ベンゼン、1, 4-ビス(トリエトキシシリル)ベンゼン、1, 4-ビス(トリ-*n*-プロポキシシリル)ベンゼン、1, 4-ビス(トリ-*i*-プロポキシシリル)ベンゼン、1, 4-ビス(トリ-*n*-ブトキシシリル)ベンゼン、1, 4-ビス(トリ-*sec*-ブトキシシリル)ベンゼン、1, 4-ビス(トリ-*t*-ブトキシシリル)ベンゼンなどのビス(トリアルコキシシリル)ベンゼン類; など挙げることができる。これらの化合物(3)は、1種あるいは2種以上を同時に使用してもよい。

【0032】上記化合物(3)中では、ビス(トリメトキシシリル)メタン、ビス(トリエトキシシリル)メタンなどのビス(トリアルコキシシリル)メタン; 1, 2-ビス(トリメトキシシリル)エタン、1, 2-ビス(トリエトキシシリル)エタンなどの1, 2-ビス(トリアルコキシシリル)エタン; 1- (ジメトキシメチルシリル) -1- (トリメトキシシリル)メタン、1- (ジエトキシメチルシリル) -1- (トリエトキシシリル)メタンなどの1- (ジアルコキシメチルシリル) -1- (トリアルコキシシリル)メタン; 1- (ジメトキシメチルシリル) -2- (トリメトキシシリル)エタン、1- (ジエトキシメチルシリル) -2- (トリエトキシシリル)エタンなどの1- (ジアルコキシメチルシリル) -2- (トリアルコキシシリル)エタン; ビス(ジメトキシメチルシリル)メタン、ビス(ジエトキシメチルシリル)メタンなどのビス(ジアルコキシメチルシリル)メタン; 1, 2-ビス(ジメトキシメチルシリル)エタン、1, 2-ビス(ジエトキシメチルシリル)エタンなどの1, 2-ビス(ジアルコキシメチルシリル)エタン; 1, 2-ビス(トリメトキシシリル)ベンゼン、1, 2-ビス(トリエトキシシリル)ベンゼン、1, 3-ビス(トリメトキシシリル)ベンゼン、1, 3-ビス(トリエトキシシリル)ベンゼン、1, 4-ビス(トリメトキシシリル)ベンゼン、1, 4-ビス(トリエトキシシリル)ベンゼンなどのビス(トリアルコキシシリル)ベンゼン; が好ましく、特にビス(トリメトキシシリル)メタン、ビス(トリエトキシシリル)メタンなどのビス(トリアルコキシシリル)メタン; 1, 2-ビス(トリメトキシシリル)エタン、1, 2-ビス(ト

リエトキシシリル)エタンなどの1, 2-ビス(トリアルコキシシリル)エタンが好ましい。

【0033】なお、組成物(1)において、化合物(2)と化合物(3)を併用する場合には、化合物(2)/化合物(3)が100/0~20/0~80(重量%)が好ましい。組成物(1)において、化合物(3)を用いることにより、特にCMP耐性が良好となる。

【0034】上記(A)成分を構成する化合物(2)~(3)を加水分解、縮合させる際に、R' O-で表される基1モル当たり、0.25~3モルの水を用いることが好ましく、0.3~2.5モルの水を加えることが特に好ましい。添加する水の量が0.25~3モルの範囲内の値であれば、塗膜の均一性が低下する恐れが無く、また、加水分解および縮合反応中のポリマーの析出やゲル化の恐れが少ないためである。(A)成分が、化合物(2)および/または化合物(3)の加水分解縮合物である場合には、その分子量は、GPC法による重量平均分子量で500~100,000であることが好ましい。

【0035】触媒; なお、(A)成分を構成する化合物(2)~(3)を加水分解、縮合させる際には、触媒を使用してもよい。この際に使用する触媒としては、金属キレート化合物、有機酸、無機酸、無機塩基などを挙げることができる。

【0036】金属キレート化合物としては、例えば、トリエトキシ・モノ(アセチルアセトナート)チタン、トリ-*n*-プロポキシ・モノ(アセチルアセトナート)チタン、トリ-*i*-プロポキシ・モノ(アセチルアセトナート)チタン、トリ-*n*-ブトキシ・モノ(アセチルアセトナート)チタン、トリ-*sec*-ブトキシ・モノ(アセチルアセトナート)チタン、トリ-*t*-ブトキシ・モノ(アセチルアセトナート)チタン、ジエトキシ・ビス(アセチルアセトナート)チタン、ジ-*n*-プロポキシ・ビス(アセチルアセトナート)チタン、ジ-*i*-プロポキシ・ビス(アセチルアセトナート)チタン、ジ-*n*-ブトキシ・ビス(アセチルアセトナート)チタン、ジ-*sec*-ブトキシ・ビス(アセチルアセトナート)チタン、ジ-*t*-ブトキシ・ビス(アセチルアセトナート)チタン、モノエトキシ・トリス(アセチルアセトナート)チタン、モノ-*n*-プロポキシ・トリス(アセチルアセトナート)チタン、モノ-*i*-プロポキシ・トリス(アセチルアセトナート)チタン、モノ-*n*-ブトキシ・トリス(アセチルアセトナート)チタン、モノ-*sec*-ブトキシ・トリス(アセチルアセトナート)チタン、モノ-*t*-ブトキシ・トリス(アセチルアセトナート)チタン、テトラキス(アセチルアセトナート)チタン、トリエトキシ・モノ(エチルアセトアセテート)チタン、トリ-*n*-プロポキシ・モノ(エチルアセトアセテート)チタン、トリ-*i*-プロポキシ・モノ(エチルアセトアセテート)チタン、トリ-*n*-ブトキシ

シ・モノ (エチルアセトアセテート) チタン、トリ-sec-ブトキシ・モノ (エチルアセトアセテート) チタン、トリ-t-ブトキシ・モノ (エチルアセトアセテート) チタン、ジエトキシ・ビス (エチルアセトアセテート) チタン、ジ-n-プロポキシ・ビス (エチルアセトアセテート) チタン、ジ-i-プロポキシ・ビス (エチルアセトアセテート) チタン、ジ-n-ブトキシ・ビス (エチルアセトアセテート) チタン、ジ-sec-ブトキシ・ビス (エチルアセトアセテート) チタン、ジ-t-ブトキシ・ビス (エチルアセトアセテート) チタン、モノエトキシ・トリス (エチルアセトアセテート) チタン、モノ-n-プロポキシ・トリス (エチルアセトアセテート) チタン、モノ-i-プロポキシ・トリス (エチルアセトアセテート) チタン、モノ-n-ブトキシ・トリス (エチルアセトアセテート) チタン、モノ-sec-ブトキシ・トリス (エチルアセトアセテート) チタン、モノ-t-ブトキシ・トリス (エチルアセトアセテート) チタン、テトラキス (エチルアセトアセテート) チタン、モノ (アセチルアセトナート) トリス (エチルアセトアセテート) チタン、ビス (アセチルアセトナート) トリス (エチルアセトアセテート) チタン、トリス (アセチルアセトナート) モノ (エチルアセトアセテート) チタンなどのチタンキレート化合物;

【0037】トリエトキシ・モノ (アセチルアセトナート) ジルコニウム、トリ-n-プロポキシ・モノ (アセチルアセトナート) ジルコニウム、トリ-i-プロポキシ・モノ (アセチルアセトナート) ジルコニウム、トリ-n-ブトキシ・モノ (アセチルアセトナート) ジルコニウム、トリ-sec-ブトキシ・モノ (アセチルアセトナート) ジルコニウム、トリ-t-ブトキシ・モノ (アセチルアセトナート) ジルコニウム、ジエトキシ・ビス (アセチルアセトナート) ジルコニウム、ジ-n-プロポキシ・ビス (アセチルアセトナート) ジルコニウム、ジ-i-プロポキシ・ビス (アセチルアセトナート) ジルコニウム、ジ-n-ブトキシ・ビス (アセチルアセトナート) ジルコニウム、ジ-sec-ブトキシ・ビス (アセチルアセトナート) ジルコニウム、ジ-t-ブトキシ・ビス (アセチルアセトナート) ジルコニウム、モノエトキシ・トリス (アセチルアセトナート) ジルコニウム、モノ-n-プロポキシ・トリス (アセチルアセトナート) ジルコニウム、モノ-i-プロポキシ・トリス (アセチルアセトナート) ジルコニウム、モノ-n-ブトキシ・トリス (アセチルアセトナート) ジルコニウム、モノ-sec-ブトキシ・トリス (アセチルアセトナート) ジルコニウム、モノ-t-ブトキシ・トリス (アセチルアセトナート) ジルコニウム、テトラキス (アセチルアセトナート) ジルコニウム、トリエトキシ・モノ (エチルアセトアセテート) ジルコニウム、トリ-n-プロポキシ・モノ (エチルアセトアセテート) ジルコニウム、トリ-i-プロポキシ・モノ (エチルアセ

トアセテート) ジルコニウム、トリ-n-ブトキシ・モノ (エチルアセトアセテート) ジルコニウム、トリ-sec-ブトキシ・モノ (エチルアセトアセテート) ジルコニウム、トリ-t-ブトキシ・モノ (エチルアセトアセテート) ジルコニウム、ジエトキシ・ビス (エチルアセトアセテート) ジルコニウム、ジ-n-プロポキシ・ビス (エチルアセトアセテート) ジルコニウム、ジ-i-プロポキシ・ビス (エチルアセトアセテート) ジルコニウム、ジ-n-ブトキシ・ビス (エチルアセトアセテート) ジルコニウム、ジ-sec-ブトキシ・ビス (エチルアセトアセテート) ジルコニウム、ジ-t-ブトキシ・ビス (エチルアセトアセテート) ジルコニウム、モノエトキシ・トリス (エチルアセトアセテート) ジルコニウム、モノ-n-プロポキシ・トリス (エチルアセトアセテート) ジルコニウム、モノ-i-プロポキシ・トリス (エチルアセトアセテート) ジルコニウム、モノ-n-ブトキシ・トリス (エチルアセトアセテート) ジルコニウム、モノ-sec-ブトキシ・トリス (エチルアセトアセテート) ジルコニウム、モノ-t-ブトキシ・トリス (エチルアセトアセテート) ジルコニウム、テトラキス (エチルアセトアセテート) ジルコニウム、モノ (アセチルアセトナート) トリス (エチルアセトアセテート) ジルコニウム、ビス (アセチルアセトナート) トリス (エチルアセトアセテート) ジルコニウム、トリス (アセチルアセトナート) モノ (エチルアセトアセテート) ジルコニウムなどのジルコニウムキレート化合物; トリス (アセチルアセトナート) アルミニウム、トリス (エチルアセトアセテート) アルミニウムなどのアルミニウムキレート化合物; などを挙げることができる。

【0038】有機酸としては、例えば、酢酸、プロピオン酸、ブタン酸、ペンタン酸、ヘキサン酸、ヘプタン酸、オクタン酸、ノナン酸、デカン酸、シュウ酸、マレイン酸、メチルマロン酸、アジピン酸、セバシン酸、没食子酸、酪酸、メリット酸、アラキドン酸、シキミ酸、2-エチルヘキサン酸、オレイン酸、ステアリン酸、リノール酸、リノレイン酸、サリチル酸、安息香酸、p-アミノ安息香酸、p-トルエンスルホン酸、ベンゼンスルホン酸、モノクロロ酢酸、ジクロロ酢酸、トリクロロ酢酸、トリフルオロ酢酸、ギ酸、マロン酸、ベンゼンスルホン酸、p-トルエンスルホン酸、フタル酸、フマル酸、クエン酸、酒石酸などを挙げることができる。無機酸としては、例えば、塩酸、硝酸、硫酸、フッ酸、リン酸などを挙げることができる。

【0039】有機塩基としては、例えば、ピリジン、ピロール、ピペラジン、ピロリジン、ピペリジン、ピコリン、トリメチルアミン、トリエチルアミン、モノエタノールアミン、ジエタノールアミン、ジメチルモノエタノールアミン、モノメチルジエタノールアミン、トリエタノールアミン、ジアザビスクロオクラン、ジアザビスクロノナン、ジアザビスクロウンデセン、テトラメチルア

ンモニウムハイドロオキサイドなどを挙げることができる。無機塩基としては、例えば、アンモニア、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化バリウム、水酸化カルシウムなどを挙げることができる。

【0040】これら触媒のうち、金属キレート化合物、有機酸、無機酸が好ましく、さらに好ましくはチタンキレート化合物、有機酸、特に好ましくは有機酸、特に酸酢酸、シュウ酸、マレイン酸、マロン酸などがである。触媒の使用量は、加水分解前の化合物(2)～(3)の総量1モルに対して、通常、0.0001～1モル、好ましくは0.001～0.1モルである。

【0041】(B)有機ポリマー；(B)有機ポリマーとしては、例えば、ポリエーテル、ポリエステル、ポリカーボネート、ポリアンハイドライド、および(メタ)アクリル系重合体の群から選ばれた少なくとも1種が挙げられる。

【0042】このうち、(B)成分を構成するポリエーテルとしては、繰返し単位中の炭素数が2～12のポリアルキレングリコール化合物を挙げることができ、例えば、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、ポリトリメチレングリコール、ポリテトラメチレングリコール、ポリペンタメチレングリコール、ポリヘキサメチレングリコール、ポリエチレングリコールーポリプロピレングリコールブロックコポリマー、ポリエチレングリコールーポリテトラメチレングリコールブロックコポリマー、ポリエチレングリコールーポリプロピレングリコールーポリエチレングリコールブロックコポリマー、およびそのメチルエーテル、エチルエーテル、プロピルエーテル、トリメトキシシリルエーテル、トリエトキシシリルエーテル、トリプロポキシシリルエーテル、トリメトキシシリルメチルエーテル、トリエトキシシリルメチルエーテル、2-トリメトキシシリルエチルエーテル、2-トリエトキシシリルエチルエーテル、3-トリメトキシシリルプロピルエーテル、3-トリエトキシシリルプロピルエーテルなどのほか、ポリエチレングリコールモノペンチルエーテル、ポリエチレングリコールモノヘキシルエーテル、ポリエチレングリコールモノペプチルエーテル、ポリエチレングリコールモノオクチルエーテル、ポリエチレングリコールモノノニルエーテル、ポリエチレングリコールモノデカニルエーテル、ポリエチレングリコールモノウンデカニルエーテル、ポリエチレングリコールモノドデカニルエーテル、ポリエチレングリコールモノトリデカニルエーテル、ポリエチレングリコールモノテトラデカニルエーテル、ポリエチレングリコールモノペンタデカニルエーテル、ポリエチレングリコールモノヘキサデカニルエーテル、ポリエチレングリコールモノヘプタデカニルエーテル、ポリエチレングリコールモノオクタデカニルエーテル、ポリエチレングリコールモノナデカニルエーテル、ポリエチレングリコールモノイコサニルエーテル、ポリエチレング

リコールモノヘニコサニルエーテル、ポリエチレングリコールモノドコサニルエーテル、ポリエチレングリコールモノトリコサニルエーテル、ポリエチレングリコールモノテトラコサニルエーテル、ポリエチレングリコールモノペンタコサニルエーテル、ポリエチレングリコールモノヘキサコサニルエーテル、ポリエチレングリコールモノヘプタコサニルエーテル、ポリエチレングリコールモノオクタコサニルエーテル、ポリエチレングリコールモノノナコサニルエーテル、ポリエチレングリコールモノトリアコンタニルエーテルなどのポリエチレングリコールアルキルエーテル類およびそのメチルエーテル、エチルエーテル、プロピルエーテル、トリメトキシシリルエーテル、トリエトキシシリルエーテル、トリプロポキシシリルエーテル、トリメトキシシリルメチルエーテル、トリエトキシシリルメチルエーテル、2-トリメトキシシリルエチルエーテル、2-トリエトキシシリルエチルエーテル、3-トリメトキシシリルプロピルエーテル、3-トリエトキシシリルプロピルエーテルなどのポリエチレングリコールアルキルエーテル誘導体；

【0043】ポリエチレングリコールモノ-p-メチルフェニルエーテル、ポリエチレングリコールモノ-p-エチルフェニルエーテル、ポリエチレングリコールモノ-p-プロピルフェニルエーテル、ポリエチレングリコールモノ-p-ブチルフェニルエーテル、ポリエチレングリコールモノ-p-ペンチルフェニルエーテル、ポリエチレングリコールモノ-p-ヘキシルフェニルエーテル、ポリエチレングリコールモノ-p-ペプチルフェニルエーテル、ポリエチレングリコールモノ-p-オクチルフェニルエーテル、ポリエチレングリコールモノ-p-ノニルフェニルエーテル、ポリエチレングリコールモノ-p-デカニルフェニルエーテル、ポリエチレングリコールモノ-p-ウンデカニルフェニルエーテル、ポリエチレングリコールモノ-p-ドデカニルフェニルエーテル、ポリエチレングリコールモノ-p-トリデカニルフェニルエーテル、ポリエチレングリコールモノ-p-テトラデカニルフェニルエーテル、ポリエチレングリコールモノ-p-ペンタデカニルフェニルエーテル、ポリエチレングリコールモノ-p-ヘキサデカニルフェニルエーテル、ポリエチレングリコールモノ-p-ヘプタデカニルフェニルエーテル、ポリエチレングリコールモノ-p-オクタデカニルフェニルエーテル、ポリエチレングリコールモノ-p-ノナデカニルフェニルエーテル、ポリエチレングリコールモノ-p-イコサニルフェニルエーテル、ポリエチレングリコールモノ-p-ヘニコサニルフェニルエーテル、ポリエチレングリコールモノ-p-ドコサニルフェニルエーテル、ポリエチレングリコールモノ-p-トリコサニルフェニルエーテル、ポリエチレングリコールモノ-p-テトラコサニルフェニルエーテルなどのポリエチレングリコール-p-アルキルフェニルエーテル類およびそのメチルエーテル、エチルエ

ーテル、プロピルエーテル、トリメトキシシリルエーテル、トリエトキシシリルエーテル、トリプロポキシシリルエーテル、トリメトキシシリルメチルエーテル、トリエトキシシリルメチルエーテル、2-トリメトキシシリルエチルエーテル、2-トリエトキシシリルエチルエーテル、3-トリメトキシシリルプロピルエーテル、3-トリエトキシシリルプロピルエーテルなどのポリエチレングリコール-p-アルキルフェニルエーテル誘導体；

【0044】ポリエチレングリコールモノペンタン酸エステル、ポリエチレングリコールモノヘキサン酸エステル、ポリエチレングリコールモノヘプタン酸エステル、ポリエチレングリコールモノオクタン酸エステル、ポリエチレングリコールモノノナン酸エステル、ポリエチレングリコールモノデカン酸エステル、ポリエチレングリコールモノウンデカン酸エステル、ポリエチレングリコールモノドデカン酸エステル、ポリエチレングリコールモノトリデカン酸エステル、ポリエチレングリコールモノテトラデカン酸エステル、ポリエチレングリコールモノペンタデカン酸エステル、ポリエチレングリコールモノヘキサデカン酸エステル、ポリエチレングリコールモノヘプタデカン酸エステル、ポリエチレングリコールモノオクタデカン酸エステル、ポリエチレングリコールモノノナデカン酸エステル、ポリエチレングリコールモノイコサン酸エステル、ポリエチレングリコールモノヘニコサン酸エステル、ポリエチレングリコールモノドコサン酸エステル、ポリエチレングリコールモノトリコサン酸エステル、ポリエチレングリコールモノテトラコサン酸エステル、ポリエチレングリコールモノペンタコサン酸エステル、ポリエチレングリコールモノヘキサコサン酸エステル、ポリエチレングリコールモノヘプタコサン酸エステル、ポリエチレングリコールモノオクタコサン酸エステル、ポリエチレングリコールモノノナコサン酸エステル、ポリエチレングリコールモノトリアコンタン酸エステルなどのポリエチレングリコールアルキル酸エステル類およびそのメチルエーテル、エチルエーテル、プロピルエーテル、トリメトキシシリルエーテル、トリエトキシシリルエーテル、トリプロポキシシリルエーテル、トリメトキシシリルメチルエーテル、トリエトキシシリルメチルエーテル、2-トリメトキシシリルエチルエーテル、2-トリエトキシシリルエチルエーテル、3-トリメトキシシリルプロピルエーテル、3-トリエトキシシリルプロピルエーテルなどのポリエチレングリコールアルキル酸エステル誘導体などを挙げることができる。これらのポリエーテルは、1種単独であるいは2種以上を併用することができる。

【0045】ポリエーテルのGPC法による重量平均分子量は、通常、300~300,000、好ましくは300~200,000、特に好ましくは300~100,000である。

【0046】また、(B)成分を構成するポリエステル

としては、炭素数2~12の脂肪族鎖およびエステル結合を繰り返し単位中に含む化合物を挙げることができ、例えば、ポリカプロラクトン、ポリピロラクトン、ポリエチレンオキサレート、ポリエチレンマロネート、ポリエチレンスクシネート、ポリエチレングリタレート、ポリエチレンアジペート、ポリエチレンピメレート、ポリエチレンスベレート、ポリエチレンアゼラート、ポリエチレンセバケート、ポリプロピレンオキサレート、ポリプロピレンマロネート、ポリプロピレンスクシネート、ポリプロピレングリタレート、ポリプロピレンアジペート、ポリプロピレンピメレート、ポリプロピレンスベレート、ポリプロピレンアゼラート、ポリプロピレンセバケート、ポリブチレンオキサレート、ポリブチレンマロネート、ポリブチレンスクシネート、ポリブチレングリタレート、ポリブチレンアジペート、ポリブチレンピメレート、ポリブチレンスベレート、ポリブチレンアゼラート、ポリブチレンセバケート、ポリオキシジエチレンオキサレート、ポリオキシジエチレンマロネート、ポリオキシジエチレンスクシネート、ポリオキシジエチレングリタレート、ポリオキシジエチレンアジペート、ポリオキシジエチレンピメレート、ポリオキシジエチレンスベレート、ポリオキシジエチレンアゼラート、ポリオキシジエチレンセバケートなどの脂肪族ポリエステル類、およびそのメチルエーテル、エチルエーテル、プロピルエーテル、トリメトキシシリルエーテル、トリエトキシシリルエーテル、トリプロポキシシリルエーテル、トリメトキシシリルメチルエーテル、トリエトキシシリルメチルエーテル、2-トリメトキシシリルエチルエーテル、2-トリエトキシシリルエチルエーテル、3-トリメトキシシリルプロピルエーテル、3-トリエトキシシリルプロピルエーテル、メチルエステル、エチルエステル、プロピルエステル、トリメトキシシリルエステル、トリエトキシシリルエステル、トリプロポキシシリルエステル、トリメトキシシリルメチルエステル、トリエトキシシリルメチルエステル、2-トリメトキシシリルエチルエステル、2-トリエトキシシリルエチルエステル、3-トリメトキシシリルプロピルエステル、3-トリエトキシシリルプロピルエステルなどの脂肪族ポリエステルアルキルエーテル誘導体及び脂肪族ポリエステルアルキル酸エステル誘導体が挙げられる。これらのポリエステルは、1種単独であるいは2種以上を併用することができる。

【0047】ポリエステルのGPC法による重量平均分子量は、通常、300~300,000、好ましくは300~200,000、特に好ましくは300~100,000である。

【0048】さらに、(B)成分を構成するポリカーボネートとしては、繰り返し単位中の炭素数が2~12の脂肪族ポリカーボネートを挙げることができ、例えば、ポリエチレンカーボネート、ポリプロピレンカーボネー

10

20

30

40

50

ト、ポリトリメチレンカーボネート、ポリテトラメチレンカーボネート、ポリペンタメチレンカーボネート、ポリヘキサメチレンカーボネート、ポリヘプタメチレンカーボネート、ポリオクタメチレンカーボネート、ポリノナメチレンカーボネート、ポリデカメチレンカーボネート、ポリオキシジエチレンカーボネート、ポリ-3, 6-ジオキシオクタンカーボネート、ポリ-3, 6, 9-トリオキシウンデカンカーボネート、ポリオキシジプロピレンカーボネート、ポリシクロペンタンカーボネート、ポリシクロヘキサカンカーボネートなどの脂肪族ポリカーボネート、およびそのメチルエステル、エチルエステル、プロピルエステル、トリメトキシシリルエステル、トリエトキシシリルエステル、トリプロポキシシリルエステル、トリメトキシシリルメチルエステル、トリエトキシシリルメチルエステル、2-トリメトキシシリルエチルエステル、2-トリエトキシシリルエチルエステル、3-トリメトキシシリルプロピルエステル、3-トリエトキシシリルプロピルエステルなどの脂肪族ポリカーボネートアルキルエステル誘導体が挙げられる。これらのポリカーボネートは、1種単独であるいは2種以上を併用することができる。

【0049】ポリカーボネートのGPC法による重量平均分子量は、通常、300~300,000、好ましくは300~200,000、特に好ましくは300~100,000である。

【0050】さらに、(B)成分を構成するポリアンハイドライドとしては、炭素数2~12の脂肪族ジカルボン酸から得られるポリアンハイドライドが挙げられ、例えば、ポリオキサリクアンハイドライド、ポリマロニックアンハイドライド、ポリスクシニックアンハイドライド、ポリグルタリクアンハイドライド、ポリアジピクアンハイドライド、ポリピメリクアンハイドライド、ポリスベリクアンハイドライド、ポリアゼライクアンハイドライド、ポリセバシクアンハイドライドなどの脂肪族ポリアンハイドライド、およびそのメチルエステル、エチルエステル、プロピルエステル、トリメトキシシリルエステル、トリエトキシシリルエステル、トリプロポキシシリルエステル、トリメトキシシリルメチルエステル、トリエトキシシリルメチルエステル、2-トリメトキシシリルエチルエステル、2-トリエトキシシリルエチルエステル、3-トリメトキシシリルプロピルエステル、3-トリエトキシシリルプロピルエステルなどの脂肪族ポリアンハイドライドアルキルエステル誘導体などが挙げられる。これらのポリアンハイドライドは、1種単独であるいは2種以上を併用することができる。

【0051】ポリアンハイドライドのGPC法による重量平均分子量は、通常、300~300,000、好ましくは300~200,000、特に好ましくは300~100,000である。

【0052】さらに、(B)成分を構成する(メタ)アクリル系重合体としては、ポリオキシエチル基、ポリオキシプロピル基、アミド基、ヒドロキシル基、カルボキシル基の群より選ばれた少なくとも1種を有する(メタ)アクリル系重合体が挙げられる。上記(メタ)アクリル系重合体は、アクリル酸、メタクリル酸、上記官能基を有するアクリル酸誘導体、上記官能基を有するメタクリル酸誘導体、上記官能基を有さないアクリル酸エステルおよび上記官能基を有さないメタクリル酸エステルより構成される。

【0053】上記官能基を有するアクリル酸誘導体の具体例としては、2-ヒドロキシエチルアクリレート、ジエチレングリコールアクリレート、ポリエチレングリコールアクリレート、メトキシジエチレングリコールアクリレート、メトキシポリエチレングリコールアクリレート、エトキシジエチレングリコールアクリレート、エトキシポリエチレングリコールアクリレート、2-ヒドロキシプロピルアクリレート、ジプロピレングリコールアクリレート、ポリプロピレングリコールアクリレート、メトキシジプロピレングリコールアクリレート、メトキシポリプロピレングリコールアクリレート、エトキシジプロピレングリコールアクリレート、エトキシポリプロピレングリコールアクリレート、2-ジメチルアミノエチルアクリレート、2-ジエチルアミノエチルアクリレート、N-ビニルピロリドン、ビニルピリジン、アクリルアミド、N-メチルアクリルアミド、N, N'-ジメチルアクリルアミド、N-メチロールアクリルアミド、グリシジルアクリレートなどのモノアクリレート類；ジエチレングリコールジアクリレート、ポリエチレングリコールジアクリレートなどのジアクリレート類；などが挙げられる。これらは、1種または2種以上を同時に使用してもよい。

【0054】上記官能基を有するメタクリル酸誘導体の具体例としては、2-ヒドロキシエチルメタクリレート、ジエチレングリコールメタクリレート、ポリエチレングリコールメタクリレート、メトキシジエチレングリコールメタクリレート、メトキシポリエチレングリコールメタクリレート、エトキシジエチレングリコールメタクリレート、エトキシポリエチレングリコールメタクリレート、2-ヒドロキシプロピルメタクリレート、ジプロピレングリコールメタクリレート、ポリプロピレングリコールメタクリレート、メトキシジプロピレングリコールメタクリレート、メトキシポリプロピレングリコールメタクリレート、エトキシジプロピレングリコールメタクリレート、エトキシポリプロピレングリコールメタクリレート、2-ジメチルアミノエチルメタクリレート、2-ジエチルアミノエチルメタクリレート、メタクリルアミド、N-メチルメタクリルアミド、N, N'-ジメチルメタクリルアミド、N-メチロールメタクリルアミド、グリシジルメタクリレートなどのモノメタクリレ

ート類；ジエチレングリコールジメタクリレート、ポリエチレングリコールジメタクリレート、ジプロピレングリコールジメタクリレート、ポリプロピレングリコールジメタクリレートなどのジメタクリレート類；などが挙げられる。これらは、1種または2種以上を同時に使用してもよい。

【0055】上記官能基を有さないアクリル酸エステルの具体例としては、メチルアクリレート、エチルアクリレート、*n*-プロピルアクリレート、*iso*-プロピルアクリレート、*n*-ブチルアクリレート、*iso*-ブチルアクリレート、*sec*-ブチルアクリレート、*ter*-ブチルアクリレート、アミルアクリレート、ヘキシルアクリレート、ヘプチルアクリレート、オクチルアクリレート、ノニルアクリレート、デシルアクリレート、ドデシルアクリレート、テトラデシルアクリレート、ヘキサデシルアクリレート、オクタデシルアクリレート、シクロヘキシルアクリレート、2-エチルヘキシルアクリレート、2-メトキシエチルアクリレート、2-エトキシエチルアクリレート、2-メトキシプロピルアクリレート、2-エトキシプロピルアクリレート、ベンジルアクリレート、フェニルカルビトールアクリレート、ノニルフェニルアクリレート、ノニルフェニルカルビトールアクリレート、ジシクロペンテニルオキシエチルアクリレート、テトラヒドロフルフリルアクリレート、イソボルニルアクリレートなどのモノアクリレート類；エチレングリコールジアクリレート、1, 3-ブチレングリコールジアクリレート、1, 4-ブチレングリコールジアクリレート、ネオペンチルグリコールジアクリレート、1, 6-ヘキサングリコールジアクリレート、2, 2-ビス(4-アクリロキシプロピロキシフェニル)プロパン、2, 2-ビス(4-アクリロキシジエトキシフェニル)プロパンなどのジアクリレート類；トリメチロールエタントリアクリレート、トリメチロールプロパントリアクリレート、ペンタエリスリトールトリアクリレートなどのトリアクリレート類；ペンタエリスリトールテトラアクリレートなどのテトラアクリレート類などが挙げられる。これらは、1種または2種以上を同時に使用してもよい。

【0056】上記官能基を有さないメタクリル酸エステルの具体例としては、メチルメタクリレート、エチルメタクリレート、*n*-プロピルメタクリレート、*iso*-プロピルメタクリレート、*n*-ブチルメタクリレート、*iso*-ブチルメタクリレート、*sec*-ブチルメタクリレート、*ter*-ブチルメタクリレート、アミルメタクリレート、ヘキシルメタクリレート、ヘプチルメタクリレート、オクチルメタクリレート、ノニルメタクリレート、デシルメタクリレート、ドデシルメタクリレート、テトラデシルメタクリレート、ヘキサデシルメタクリレート、オクタデシルメタクリレート、シクロヘキシルメタクリレート、2-エチルヘキシルメタクリレ

ト、2-メトキシエチルメタクリレート、2-エトキシエチルメタクリレート、2-メトキシプロピルメタクリレート、2-エトキシプロピルメタクリレート、ベンジルメタクリレート、フェニルカルビトールメタクリレート、ノニルフェニルメタクリレート、ノニルフェニルカルビトールメタクリレート、ジシクロペンテニルオキシエチルメタクリレート、テトラヒドロフルフリルメタクリレート、イソボルニルメタクリレートなどのモノメタクリレート類；エチレングリコールジメタクリレート、1, 3-ブチレングリコールジメタクリレート、1, 4-ブチレングリコールジメタクリレート、ネオペンチルグリコールジメタクリレート、1, 6-ヘキサングリコールジメタクリレート、2, 2-ビス(4-メタクリロキシジエトキシフェニル)プロパンなどのジメタクリレート類；トリメチロールエタントリアクリレート、トリメチロールプロパントリアクリレートなどのトリメタクリレート類などが挙げられる。これらは、1種または2種以上を同時に使用してもよい。

【0057】本発明において、ポリオキシエチル基、ポリオキシプロピル基、アミド基、ヒドロキシ基、カルボキシ基、グリシジル基の群より選ばれた少なくとも1種を有する(メタ)アクリル系重合体は、アクリル酸、メタクリル酸、上記官能基を有するアクリル酸誘導体および上記官能基を有するメタクリル酸誘導体を、上記(メタ)アクリレート系重合体を構成する全モノマーに対して、通常、5モル%以上、好ましくは10モル%以上、特に好ましくは20モル%以上含む。アクリル酸、メタクリル酸、上記官能基を有するアクリル酸誘導体および上記官能基を有するメタクリル酸誘導体が5モル%未満の場合は得られる硬化物塗膜中の空隙のサイズが大きくなり微細配線間の層間絶縁膜材料として好ましくない。

【0058】本発明において、(メタ)アクリレート系重合体は、上記アクリル酸、メタクリル酸、アクリル酸誘導体およびメタクリル酸誘導体以外のラジカル重合性モノマーを40モル%以下共重合していてもよい。ラジカル重合性モノマーとしては、アクリロニトリルなどの不飽和ニトリル、メチルビニルケトンなどの不飽和ケトン、スチレン、 α -メチルスチレンなどの芳香族化合物などを挙げることができる。

【0059】本発明において、(メタ)アクリル系重合体のGPC法による平均分子量は、1,000~20,000、好ましくは1,000~50,000である。以上の(B)有機ポリマーは、1種あるいは2種以上を混合して使用することができる。

【0060】本発明において、上記(B)有機ポリマーを用いることで、得られる塗膜の密度を低下させ、低誘電率を達成することができ、半導体素子などにおける層間絶縁膜として有用である。(B)有機ポリマーの使用量は、(A)成分(完全加水分解縮合物換算)100重

量部に対し、通常、1～80重量部、好ましくは5～65重量部である。1重量部未満では、誘電率を下げる効果が小さく、一方、80重量部を超えると、機械的強度が低下する。なお、本発明において、完全加水分解縮合物とは、化合物(2)～(3)のSiOR'基が100%加水分解してSiOH基となり、さらに完全に縮合してシロキサン構造になったものをいう。

【0061】(C)有機溶媒；本発明では、通常、上記(A)～(B)成分が(C)有機溶媒に溶解されている。本発明で使用する(C)有機溶媒としては、例えば、n-ペンタン、i-ペンタン、n-ヘキサン、i-ヘキサン、n-ヘプタン、i-ヘプタン、2, 2, 4-トリメチルペンタン、n-オクタン、i-オクタン、シクロヘキサン、メチルシクロヘキサンなどの脂肪族炭化水素系溶媒；ベンゼン、トルエン、キシレン、エチルベンゼン、トリメチルベンゼン、メチルエチルベンゼン、n-プロピルベンゼン、i-プロピルベンゼン、ジエチルベンゼン、i-ブチルベンゼン、トリエチルベンゼン、ジ- i-プロピルベンゼン、n-アミルナフタレン、トリメチルベンゼンなどの芳香族炭化水素系溶媒；メタノール、エタノール、n-プロパノール、i-プロパノール、n-ブタノール、i-ブタノール、sec-ブタノール、t-ブタノール、n-ペンタノール、i-ペンタノール、2-メチルブタノール、sec-ペンタノール、t-ペンタノール、3-メトキシブタノール、n-ヘキサノール、2-メチルペンタノール、sec-ヘキサノール、2-エチルブタノール、sec-ヘプタノール、ヘプタノール-3、n-オクタノール、2-エチルヘキサノール、sec-オクタノール、n-ノニルアルコール、2, 6-ジメチルヘプタノール-4、n-デカノール、sec-ウンデシルアルコール、トリメチルノニルアルコール、sec-テトラデシルアルコール、sec-ヘプタデシルアルコール、フェノール、シクロヘキサノール、メチルシクロヘキサノール、3, 3, 5-トリメチルシクロヘキサノール、ベンジルアルコール、フェニルメチルカルビノール、ジアセトンアルコール、クレゾールなどのモノアルコール系溶媒；エチレングリコール、1, 2-プロピレングリコール、1, 3-ブチレングリコール、ペンタンジオール-2, 4, 2-メチルペンタンジオール-2, 4, ヘキサジオール-2, 5, ヘプタンジオール-2, 4, 2-エチルヘキサジオール-1, 3, ジエチレングリコール、ジプロピレングリコール、トリエチレングリコール、トリプロピレングリコール、グリセリンなどの多価アルコール系溶媒；アセトン、メチルエチルケトン、メチル-n-プロピルケトン、メチル-n-ブチルケトン、ジエチルケトン、メチル-i-ブチルケトン、メチル-n-ペンチルケトン、エチル-n-ブチルケトン、メチル-n-ヘキシルケトン、ジ-i-ブチルケトン、トリメチルノナン、シクロヘキサノン、メチルシクロヘキサノン、

2, 4-ペンタンジオン、アセトニルアセトン、ジアセトンアルコール、アセトフェノン、フェンチオン、アセチルアセトン、2, 4-ヘキサジオン、2, 4-ヘプタンジオン、3, 5-ヘプタンジオン、2, 4-オクタンジオン、3, 5-オクタンジオン、2, 4-ノナンジオン、3, 5-ノナンジオン、5-メチル-2, 4-ヘキサジオン、2, 2, 6, 6-テトラメチル-3, 5-ヘプタンジオン、1, 1, 1, 5, 5, 5-ヘキサフルオロ-2, 4-ヘプタンジオンなどのケトン系溶媒；エチルエーテル、i-プロピルエーテル、n-ブチルエーテル、n-ヘキシルエーテル、2-エチルヘキシルエーテル、エチレンオキシド、1, 2-プロピレンオキシド、ジオキソラン、4-メチルジオキソラン、ジオキサン、ジメチルジオキサン、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールジエチルエーテル、エチレングリコールモノ-n-ブチルエーテル、エチレングリコールモノ-n-ヘキシルエーテル、エチレングリコールモノフェニルエーテル、エチレングリコールモノ-2-エチルブチルエーテル、エチレングリコールジブチルエーテル、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、ジエチレングリコールジエチルエーテル、ジエチレングリコールモノ-n-ブチルエーテル、ジエチレングリコールジ-n-ブチルエーテル、ジエチレングリコールモノ-n-ヘキシルエーテル、エトキシトリグリコール、テトラエチレングリコールジ-n-ブチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノエチルエーテル、プロピレングリコールモノプロピルエーテル、プロピレングリコールモノブチルエーテル、ジプロピレングリコールモノメチルエーテル、ジプロピレングリコールモノエチルエーテル、トリプロピレングリコールモノメチルエーテル、テトラヒドロフラン、2-メチルテトラヒドロフランなどのエーテル系溶媒；ジエチルカーボネート、酢酸メチル、酢酸エチル、γ-ブチロラクトン、γ-バレロラクトン、酢酸n-プロピル、酢酸i-プロピル、酢酸n-ブチル、酢酸i-ブチル、酢酸sec-ブチル、酢酸n-ペンチル、酢酸sec-ペンチル、酢酸3-メトキシブチル、酢酸メチルペンチル、酢酸2-エチルブチル、酢酸2-エチルヘキシル、酢酸ベンジル、酢酸シクロヘキシル、酢酸メチルシクロヘキシル、酢酸n-ノニル、アセト酢酸メチル、アセト酢酸エチル、酢酸エチレングリコールモノメチルエーテル、酢酸エチレングリコールモノエチルエーテル、酢酸ジエチレングリコールモノメチルエーテル、酢酸ジエチレングリコールモノ-n-ブチルエーテル、酢酸ジエチレングリコールモノメチルエーテル、酢酸プロピレングリコールモノエチルエーテル、酢酸プロピレングリコールモノプロピルエーテル、酢酸プロピレングリコールモノブチルエーテル、酢酸プロピレングリコールモノブチルエー

ーテル、酢酸ジプロピレングリコールモノメチルエーテル、酢酸ジプロピレングリコールモノエチルエーテル、ジ酢酸グリコール、酢酸メトキシトリグリコール、プロピオン酸エチル、プロピオン酸*n*-ブチル、プロピオン酸*i*-アミル、シュウ酸ジエチル、シュウ酸ジ*n*-ブチル、乳酸メチル、乳酸エチル、乳酸*n*-ブチル、乳酸*n*-アミル、マロン酸ジエチル、フタル酸ジメチル、フタル酸ジエチルなどのエステル系溶媒；*N*-メチルホルムアミド、*N*, *N*-ジメチルホルムアミド、*N*, *N*-ジエチルホルムアミド、アセトアミド、*N*-メチルアセトアミド、*N*, *N*-ジメチルアセトアミド、*N*-メチルプロピオンアミド、*N*-メチルピロリドンなどの含窒素系溶媒；硫化ジメチル、硫化ジエチル、チオフェン、テトラヒドロチオフェン、ジメチルスルホキシド、スルホラン、1, 3-プロパンスルホンなどの含硫黄系溶媒等を挙げることができる。これらは1種あるいは2種以上を混合して使用することができる。

【0062】本発明において、有機溶媒として、沸点が250℃未満の有機溶媒を用いることが好ましく、具体的にはメタノール、エタノール、イソプロパノールなどのアルコール、エチレングリコール、グリセリンなどの多価アルコール、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノブチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、ジエチレングリコールジエチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノエチルエーテル、プロピレングリコールモノプロピルエーテル、ジプロピレングリコールモノエチルエーテルなどのグリコールエーテル溶媒、エチレングリコールモノメチルアセテート、ジエチレングリコールモノブチルエーテルアセテート、エチレングリコールジアセテート、プロピレングリコールメチルエーテルアセテートなどのグリコールアセテートエーテル溶媒、*N*, *N*-ジメチルアセトアミド、*N*, *N*-ジメチルホルムアミド、*N*-メチル-2-ピロリドンなどのアミド系溶媒、アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、アセチルアセトン、メチルアミルケトンなどのケトン系溶媒、乳酸エチル、メトキシメチルプロピオネート、エトキシエチルプロピオネートなどのカルボン酸エステル系溶媒等の1種単独または2種以上の組み合わせを挙げることができる。本発明において、(C)有機溶媒の使用量は、(A)～

(B)成分の総和量の0.3～2.5倍量(重量)の範囲である。

【0063】本発明の組成物(1)は、上記(A)～

(C)成分以外に、必要に応じて他の成分を混合することができる。他の成分としては、界面活性剤、コロイド状シリカ、コロイド状アルミナなどの充填剤を挙げることができる。また、組成物(1)を構成するにあたり、組成物中の沸点100℃以下のアルコールの含量が、20重量%以下、特に5重量%以下であることが好まし

い。沸点100℃以下のアルコールは、上記(A)成分の加水分解・縮合反応の際に生じる場合があり、その含量が20重量%以下、好ましくは5重量%以下になるように蒸留などにより除去することが好ましい。

【0064】組成物(1)の調製方法；本発明の組成物(1)の調製方法の具体例としては、下記(1)～(4)の方法などを挙げることができる。

(1) (A)成分を構成する化合物(2)および/または(3)、触媒ならびに(C)有機溶媒からなる混合物に、所定量の水を加えて加水分解・縮合反応を行ったのち、(B)有機ポリマーを混合する。

(2) (A)成分を構成する化合物(2)および/または(3)、触媒ならびに(C)有機溶媒からなる混合物に、所定量の水を連続的あるいは断続的に添加して、加水分解、縮合反応を行なったのち、(B)有機ポリマーを混合する。

(3) (A)成分を構成する化合物(2)および/または(3)、触媒、(B)有機ポリマーならびに(C)有機溶媒からなる混合物に、所定量の水を加えて加水分解・縮合反応を行なう。

(4) (A)成分を構成する化合物(2)および/または(3)、触媒、(B)有機ポリマーおよび(C)有機溶媒からなる混合物に、所定量の水を連続的あるいは断続的に添加して、加水分解、縮合反応を行なう。

【0065】このようにして得られる本発明の組成物

(1)の全固形分濃度は、好ましくは、2～50重量%、好ましくは2～30重量%であり、使用目的に応じて適宜調整される。組成物の全固形分濃度が2～50重量%であると、塗膜の膜厚が適当な範囲となり、保存安定性もより優れるものである。なお、この全固形分濃度の調整は、必要であれば、濃縮および上記有機溶媒による希釈によって行われる。

【0066】組成物(1)を用いた膜の形成方法(1)

本発明の組成物(1)を用いて膜を形成するには、まず本発明の組成物(1)を基板に塗布し、塗膜を形成する。ここで、本発明の組成物(1)を塗布することができる基板としては半導体、ガラス、セラミックス、金属などが挙げられ、塗布方法としてはスピンコート、ディッピング、ローラーブレードなどが挙げられる。本発明の組成物(1)は、特にシリコンウエハ、SiO₂、ウエハ、SiNウエハなどの上に塗布され、絶縁膜とすることに適している。

【0067】この際の膜厚は、乾燥膜厚として、0.1～3μm程度の塗膜を形成することができる。この際の加熱方法としては、ホットプレート、オーブン、ファーンなどを使用することができ、加熱雰囲気としては、大気下、窒素雰囲気、アルゴン雰囲気、真空下、酸素濃度をコントロールした減圧下などで行うことができる。この加熱方法としては、形成した塗膜を上記(B)有機ポリマーの分解温度未満の温度で加熱して、(A)成分

を一部硬化させ、次いで上記 (B) 有機ポリマーの分解温度以上の温度から最終硬化温度まで加熱し、低密度の硬化物とする方法などが挙げられる。また、上記の

(A) 成分の硬化速度と (B) 有機ポリマーの分解速度を制御するため、必要に応じて、段階的に加熱したり、窒素、空気、酸素、減圧などの雰囲気を選択することができる。通常、(B) 有機ポリマーの分解温度は 250 ~ 450℃ であるので、塗膜は最終的にはこの温度以上に加熱される工程を含む。この工程は、減圧状態もしくは不活性ガス下で行われるのが好ましい。

【0068】組成物 (2)

本発明の組成物 (2) は、膜を形成するベースポリマーとして、(A) 成分〔化合物 (2) および化合物 (3) の群から選ばれた少なくとも 1 種〕を、(D) アルカリ触媒の存在下に、加水分解、縮合することにより、重量平均分子量を 5 万 ~ 1,000 万となした加水分解縮合物 (加水分解物および/またはその縮合物) を用いた、ポリオルガノシロキサン系組成物である。この本発明の組成物を、浸漬またはスピンコート法などにより、シリコンウエハなどの基材に塗布し、加熱により、(A) 成分の熱重縮合を行なうと、(A) 成分がガラス質または巨大高分子の膜を形成し、得られる膜は、低誘電率で、かつ高弾性率のため機械的強度に優れ、層間絶縁膜材料を形成することができる。ここで、組成物 (2) に用いられる (A) 成分〔化合物 (2) や化合物 (3) 〕については、組成物 (1) に用いられる化合物 (2) ~

(3) と同様であるので、省略する。

【0069】(D) アルカリ触媒 ; 本発明では、上記

(A) 成分を構成する化合物 (2) ~ (3) の群から選ばれた少なくとも 1 種のシラン化合物を加水分解、縮合させる際に、アルカリ触媒を用いる。アルカリ触媒としては、無機塩基のほか、有機塩基などが挙げられる。ここで、無機塩基としては、例えば、アンモニア、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化バリウム、水酸化カルシウムなどを挙げることができる。また、有機塩基としては、例えば、メタノールアミン、エタノールアミン、プロパノールアミン、ブタノールアミン、N-メチルメタノールアミン、N-エチルメタノールアミン、N-プロピルメタノールアミン、N-ブチルメタノールアミン、N-メチルエタノールアミン、N-エチルエタノールアミン、N-プロピルエタノールアミン、N-ブチルエタノールアミン、N-メチルプロパノールアミン、N-エチルプロパノールアミン、N-プロピルプロパノールアミン、N-ブチルプロパノールアミン、N-メチルブタノールアミン、N-エチルブタノールアミン、N-プロピルブタノールアミン、N-ブチルブタノールアミン、N、N-ジメチルメタノールアミン、N、N-ジエチルメタノールアミン、N、N-ジプロピルメタノールアミン、N、N-ジブチルメタノールアミン、N、N-ジメチルエタノールアミン、N、N-ジエチルエタノールアミン、N、N-ジプロピルエタノールアミン、N、N-ジブチルエタノールアミン、N、N-ジメチルプロパノールアミン、N、N-ジエチルプロパノールアミン、N、N-ジプロピルプロパノールアミン、N、N-ジブチルプロパノールアミン、N、N-ジメチルブタノールアミン、N、N-ジエチルブタノールアミン、N、N-ジプロピルブタノールアミン、N、N-ジブチルブタノールアミン、N、N-ジメチルジメタノールアミン、N、N-ジエチルジメタノールアミン、N、N-ジプロピルジメタノールアミン、N、N-ジブチルジメタノールアミン、N、N-ジメチルジエタノールアミン、N、N-ジエチルジエタノールアミン、N、N-ジプロピルジエタノールアミン、N、N-ジブチルジエタノールアミン、N、N-ジメチルジプロパノールアミン、N、N-ジエチルジプロパノールアミン、N、N-ジプロピルジプロパノールアミン、N、N-ジブチルジプロパノールアミン、N、N-ジメチルジブタノールアミン、N、N-ジエチルジブタノールアミン、N、N-ジプロピルジブタノールアミン、N、N-ジブチルジブタノールアミン、N- (アミノメチル) メタノールアミン、N- (アミノメチル) エタノールアミン、N- (アミノメチル) プロパノールアミン、N- (アミノメチル) ブタノールアミン、N- (アミノエチル) メタノールアミン、N- (アミノエチル) エタノールアミン、N- (アミノエチル) プロパノールアミン、N- (アミノエチル) ブタノールアミン、N- (アミノプロピル) メタノールアミン、N- (アミノプロピル) エタノールアミン、N- (アミノプロピル) プロパノールアミン、N- (アミノプロピル) ブタノールアミン、N- (アミノブチル) メタノールアミン、N- (アミノブチル) エタノールアミン、N- (アミノブチル) プロパノールアミン、N- (アミノブチル) ブタノールアミン、メトキシメチルアミン、メトキシエチルアミン、メトキシプロピルアミン、メトキシブチルアミン、エトキシメチルアミン、エトキシエチルアミン、エトキシプロピルアミン、エトキシブチルアミン、プロボキシメチルアミン、プロボキシエチルアミン、プロボキシプロピルアミン、プロボキシブチルアミン、ブトキシメチルアミン、ブトキシエチルアミン、ブトキシプロピルアミン、ブトキシブチルアミン、メチルアミン、エチルアミン、プロピルアミン、ブチルアミン、N、N-ジメチルアミン、N、N-ジエチルアミン、N、N-ジプロピルアミン、N、N-ジブチルアミン、トリメチルアミン、トリエチルアミン、トリプロピルアミン、トリブチルアミン、テトラメチルアンモニウムハイドロキサイド、テトラエチルアンモニウムハイドロキサイド、テトラプロピルアンモニウムハイドロキサイド、テトラブチルアンモニウムハイドロキサイド、テトラメチルエチレンジアミン、テトラエチルエチレンジアミン、テトラプロピルエチレンジアミン、テトラブチルエチレンジアミン、メチルアミノメチルアミン、メチルアミノエチルアミン、メチルアミノプロピルアミン、メチルアミノブチルアミン、エチルア

ールアミン、N、N-ジプロピルエタノールアミン、N、N-ジブチルエタノールアミン、N、N-ジメチルプロパノールアミン、N、N-ジエチルプロパノールアミン、N、N-ジプロピルプロパノールアミン、N、N-ジブチルプロパノールアミン、N、N-ジメチルブタノールアミン、N、N-ジエチルブタノールアミン、N、N-ジプロピルブタノールアミン、N、N-ジブチルブタノールアミン、N-メチルジメタノールアミン、N-エチルジメタノールアミン、N-プロピルジメタノールアミン、N-ブチルジメタノールアミン、N-メチルジエタノールアミン、N-エチルジエタノールアミン、N-プロピルジエタノールアミン、N-ブチルジエタノールアミン、N-メチルジプロパノールアミン、N-エチルジプロパノールアミン、N-プロピルジプロパノールアミン、N-ブチルジプロパノールアミン、N-メチルジブタノールアミン、N-エチルジブタノールアミン、N-プロピルジブタノールアミン、N-ブチルジブタノールアミン、N- (アミノメチル) メタノールアミン、N- (アミノメチル) エタノールアミン、N- (アミノメチル) プロパノールアミン、N- (アミノメチル) ブタノールアミン、N- (アミノエチル) メタノールアミン、N- (アミノエチル) エタノールアミン、N- (アミノエチル) プロパノールアミン、N- (アミノエチル) ブタノールアミン、N- (アミノプロピル) メタノールアミン、N- (アミノプロピル) エタノールアミン、N- (アミノプロピル) プロパノールアミン、N- (アミノプロピル) ブタノールアミン、N- (アミノブチル) メタノールアミン、N- (アミノブチル) エタノールアミン、N- (アミノブチル) プロパノールアミン、N- (アミノブチル) ブタノールアミン、メトキシメチルアミン、メトキシエチルアミン、メトキシプロピルアミン、メトキシブチルアミン、エトキシメチルアミン、エトキシエチルアミン、エトキシプロピルアミン、エトキシブチルアミン、プロボキシメチルアミン、プロボキシエチルアミン、プロボキシプロピルアミン、プロボキシブチルアミン、ブトキシメチルアミン、ブトキシエチルアミン、ブトキシプロピルアミン、ブトキシブチルアミン、メチルアミン、エチルアミン、プロピルアミン、ブチルアミン、N、N-ジメチルアミン、N、N-ジエチルアミン、N、N-ジプロピルアミン、N、N-ジブチルアミン、トリメチルアミン、トリエチルアミン、トリプロピルアミン、トリブチルアミン、テトラメチルアンモニウムハイドロキサイド、テトラエチルアンモニウムハイドロキサイド、テトラプロピルアンモニウムハイドロキサイド、テトラブチルアンモニウムハイドロキサイド、テトラメチルエチレンジアミン、テトラエチルエチレンジアミン、テトラプロピルエチレンジアミン、テトラブチルエチレンジアミン、メチルアミノメチルアミン、メチルアミノエチルアミン、メチルアミノプロピルアミン、メチルアミノブチルアミン、エチルア

ミノメチルアミン、エチルアミノエチルアミン、エチルアミノプロピルアミン、エチルアミノブチルアミン、プロピルアミノメチルアミン、プロピルアミノエチルアミン、プロピルアミノプロピルアミン、プロピルアミノブチルアミン、ブチルアミノメチルアミン、ブチルアミノエチルアミン、ブチルアミノプロピルアミン、ブチルアミノブチルアミン、ピリジン、ピロール、ピペラジン、ピロリジン、ピペリジン、ピコリン、モルホリン、メチルモルホリン、ジアザビシクロオクラン、ジアザビシクロノナン、ジアザビシクロウンデセンなどを挙げることができる。これらのアルカリ触媒は、1種あるいは2種以上を同時に使用してもよい。

【0070】上記アルカリ触媒の使用量は、化合物(2)～(3)中のR' O-基の総量1モルに対して、通常、0.00001～0.5モル、好ましくは0.00005～0.1モルである。アルカリ触媒の使用量が上記範囲内であれば、反応中のポリマーの析出やゲル化の恐れが少ない。

【0071】このようにして得られる(A)成分の加水分解縮合物の分子量は、GPC法による重量平均分子量で、5万～1,000万、好ましくは10万～900万、さらに好ましくは20万～800万である。5万未満では、十分な誘電率と弾性率が得られない場合があり、一方、1,000万より大きい場合は、塗膜の均一性が低下する場合がある。また、このようにして得られる(A)成分の加水分解縮合物は、粒子状の形態をとっていないことにより、基板状への塗布性が優れるという特徴を有している。粒子状の形態をとっていないことは、例えば透過型電子顕微鏡観察(TEM)により確認される。

【0072】以上のように、組成物(2)では、(A)成分を構成する化合物(2)～(3)を、(D)アルカリ触媒の存在下に加水分解・縮合して、加水分解縮合物の重量平均分子量を5万～1,000万となすが、その後、組成物のpHを7以下に調整することが好ましい。ここで、pH調整剤としては、無機酸や有機酸が挙げられる。無機酸としては、例えば、塩酸、硝酸、硫酸、フッ酸、リン酸などを挙げることができる。また、有機酸としては、例えば、酢酸、プロピオン酸、ブタン酸、ペンタン酸、ヘキサン酸、ヘプタン酸、オクタン酸、ノナン酸、デカン酸、シュウ酸、マレイン酸、メチルマロン酸、アジピン酸、セバシン酸、没食子酸、酪酸、メリット酸、アラキドン酸、シキミ酸、2-エチルヘキサン酸、オレイン酸、ステアリン酸、リノール酸、リノレイン酸、サリチル酸、安息香酸、p-アミノ安息香酸、p-トールエンスルホン酸、ベンゼンスルホン酸、モノクロロ酢酸、ジクロロ酢酸、トリクロロ酢酸、トリフルオロ酢酸、ギ酸、マロン酸、スルホン酸、フタル酸、フマル酸、クエン酸、酒石酸などを挙げることができる。

【0073】上記pH調整剤による組成物のpHは、7

以下、好ましくは1～6に調整される。このように、加水分解縮合物の重量平均分子量を5万～1,000万となしたのち、上記pH調整剤により上記範囲内にpHを調整することにより、得られる組成物の貯蔵安定性が向上するという効果が得られる。pH調整剤の使用量は、組成物のpHが上記範囲内となる量であり、その使用量は、適宜選択される。

【0074】本発明の組成物(2)は、(A)成分の加水分解縮合物を、有機溶媒に溶解または分散してなる。

10 この有機溶媒としては、組成物(1)に用いられる

(C)有機溶媒と同様のものが挙げられるので、その説明については、省略する。なお、組成物(2)は、上記の有機溶媒を含有するが、(A)成分を加水分解および/または縮合する際に、同様の溶媒を使用することができる。

【0075】具体的には、水およびアルカリ触媒を添加した上記有機溶媒中に、(A)成分を一括または断続的あるいは連続的に添加したのち、さらに加水分解および縮合反応を行う。この際の反応温度としては、通常、0

20

～100℃、好ましくは15～90℃である。

【0076】その他の添加剤；本発明で用いられる組成物(2)には、さらに界面活性剤などの成分を添加してもよい。界面活性剤としては、例えば、ノニオン系界面活性剤、アニオン系界面活性剤、カチオン系界面活性剤、両性界面活性剤などが挙げられ、さらに、シリコン系界面活性剤、ポリアルキレンオキシド系界面活性剤、含フッ素界面活性剤などを挙げることができる。なお、本発明の組成物中には、塗膜を均一にするために、シリカ粒子が含まれていないことが望ましい。

30

【0077】組成物(2)の調製方法；組成物(2)を調製するに際しては、例えば、水と(D)アルカリ触媒を添加した有機溶媒中に、(A)シラン化合物を一括または断続的もしくは連続的に添加して、通常、0～100℃、好ましくは15～90℃で1～12時間攪拌し、加水分解および縮合反応を行う。調製の各段階において、濃縮または有機溶媒添加による希釈を行うことで任意の濃度に調整できる。また、pH調整剤を添加する場合は、加水分解反応終了後の任意の段階で添加することができる。

40

【0078】組成物(2)の調製方法の具体例としては、下記(1)～(12)の方法などが挙げられる。

(1)水、(D)アルカリ触媒および有機溶媒からなる混合物に、所定量の(A)シラン化合物を加えて、加水分解・縮合反応を行ない、(A)シラン化合物の加水分解縮合物を得る。

(2)水、(D)アルカリ触媒および有機溶媒からなる混合物に、所定量の(A)シラン化合物を連続的あるいは断続的に添加して、加水分解、縮合反応を行ない、

(A)シラン化合物の加水分解縮合物を得る。

50

(3)所定量の(A)シラン化合物および有機溶媒から

なる混合物に、水、(D) アルカリ触媒および必要に応じて有機溶媒からなる混合物を加えて、加水分解・縮合反応を行ない、(A) シラン化合物の加水分解縮合物を得る。

(4) 所定量の(A) シラン化合物および有機溶媒からなる混合物に、水、(D) アルカリ触媒および必要に応じて有機溶媒からなる混合物を連続的あるいは断続的に添加して、加水分解・縮合反応を行ない、(A) シラン化合物の加水分解縮合物を得る。

【0079】(5) 所定量の(A) シラン化合物、

(D) アルカリ触媒および有機溶媒からなる混合物に、水および必要に応じて有機溶媒からなる混合物を加えて、加水分解・縮合反応を行ない、(A) シラン化合物の加水分解縮合物を得る。

(6) 所定量の(A) シラン化合物、(D) アルカリ触媒および有機溶媒からなる混合物に、水および必要に応じて有機溶媒からなる混合物を連続的あるいは断続的に添加して、加水分解・縮合反応を行ない、(A) シラン化合物の加水分解縮合物を得る。

(7) 所定量の水および必要に応じて有機溶媒からなる混合物に、所定量の(A) シラン化合物、(D) アルカリ触媒および必要に応じて有機溶媒からなる混合物を加えて、加水分解・縮合反応を行ない、(A) シラン化合物の加水分解縮合物を得る。

(8) 所定量の水および必要に応じて有機溶媒からなる混合物に、所定量の(A) シラン化合物、(D) アルカリ触媒および必要に応じて有機溶媒からなる混合物を、連続的あるいは断続的に添加して、加水分解・縮合反応を行ない、(A) シラン化合物の加水分解縮合物を得る。

【0080】(9) 所定量の水、(A) シラン化合物および必要に応じて有機溶媒からなる混合物に、所定量の(D) アルカリ触媒および必要に応じて有機溶媒からなる混合物を加えて、加水分解・縮合反応を行ない、

(A) シラン化合物の加水分解縮合物を得る。

(10) 所定量の水、(A) シラン化合物および必要に応じて有機溶媒からなる混合物に、所定量の(D) アルカリ触媒および必要に応じて有機溶媒からなる混合物を、連続的あるいは断続的に添加して、加水分解・縮合反応を行ない、(A) シラン化合物の加水分解縮合物を得る。

(11) 所定量の(D) アルカリ触媒および必要に応じて有機溶媒からなる混合物に、所定量の水、(A) シラン化合物および必要に応じて有機溶媒からなる混合物を加えて、加水分解・縮合反応を行ない、(A) シラン化合物の加水分解縮合物を得る。

(12) 所定量の(D) アルカリ触媒および必要に応じて有機溶媒からなる混合物に、所定量の水、(A) シラン化合物および必要に応じて有機溶媒からなる混合物を、連続的あるいは断続的に添加して、加水分解・縮合

反応を行ない、(A) シラン化合物の加水分解縮合物を得る。なお、本発明において、(A) シラン化合物を加水分解・縮合する際の反応液の固形分濃度は、通常、0.1~50重量%である。

【0081】このようにして得られる本発明の組成物(2)の全固形分濃度は、好ましくは、2~50重量%、好ましくは2~30重量%であり、使用目的に応じて適宜調整される。組成物の全固形分濃度が2~50重量%であると、塗膜の膜厚が適当な範囲となり、保存安定性もより優れるものである。なお、この全固形分濃度の調整は、必要であれば、濃縮および上記有機溶媒による希釈によって行われる。

【0082】このようにして得られる本発明の組成物(2)は、必要に応じて、フィルターでろ過したのち、使用することができる。フィルターは、ポリエステル、ポリカーボネート、セルロース、セルロースアセテート、ポリプロピレン、ポリエーテルサルホン、四フッ化エチレン(PTFE)、ポリアミドなどの材質のものを使用することができる。好ましくは、孔径0.2μm以下のPTFE製フィルター、特に好ましくは、孔径0.05μm以下のPTFE製フィルターを用いることが、組成物中の異物を除去し、得られる塗膜の均一性が優れる点で好ましい。上記のようなフィルターは、材質や孔径の異なるものを組み合わせて使用することができ、また、同一材質や孔径の異なるものを、複数個組み合わせて使用することもできる。

【0083】組成物(2)を用いた膜の形成方法

(2)；本発明の組成物(2)を用いて膜を形成するには、組成物(1)におけると同様である。すなわち、まず本発明の組成物(2)を基板に塗布し、塗膜を形成する。ここで、本発明の組成物を塗布することができる基板としては、半導体、ガラス、セラミックス、金属などが挙げられる。また、塗布方法としては、スピンコート、ディッピング、ローラーブレードなどが挙げられる。本発明の組成物は、特にシリコンウエハ、SiO₂ウエハ、SiNウエハなどの上に塗布され、絶縁膜とすることに適している。

【0084】この際の膜厚も、乾燥膜厚として、厚さ0.1~3μm程度の塗膜を形成することができる。この際の加熱方法としては、ホットプレート、オーブン、ファーンズなどを使用することができ、加熱処理条件としては、大気下、窒素雰囲気、アルゴン雰囲気、真空中もしくは酸素濃度100ppm以下にコントロールした減圧下で、450℃以下の温度で処理することが好ましい。また、上記の(A)成分の硬化速度を制御するため、必要に応じて、段階的に加熱したり、窒素、酸素、減圧などの雰囲気を選択することができる。

【0085】本発明の膜の用途

本発明の膜は、絶縁性に優れ、高弾性率であり、さらに塗布膜の均一性、誘電率特性、塗膜の耐クラック性、塗

膜の表面硬度に優れることから、LSI、システムLSI、DRAM、SDRAM、RDRAM、D-RDRAMなどの半導体素子用層間絶縁膜、半導体素子の表面コート膜などの保護膜、多層配線基板の層間絶縁膜、液晶表示素子用の保護膜や絶縁膜などの用途に有用である。

【0086】

【実施例】以下、実施例を挙げて、本発明をさらに具体的に説明する。ただし、以下の記載は、本発明の態様例を概括的に示すものであり、特に理由なく、かかる記載により本発明は限定されるものではない。また、実施例および比較例中の部および%は、特記しない限り、それぞれ重量部および重量%であることを示している。

【0087】実施例1

(1) テトラメトキシシラン140.5g、メチルトリメトキシシラン182.7g、ジメチルジメトキシシラン56.0g、プロピレングリコールモノプロピルエーテル394.0gの混合溶液に、マレイン酸10.0gを水116.8gに溶かした水溶液を室温で1時間かけて滴下した。混合物の滴下終了後さらに60℃で1時間反応させたのち、減圧下で生成メタノールを留去することにより、重量平均分子量が3,500のポリシロキサンゾルを得た。

(2) 上記(1)で得たポリシロキサンゾル100gに対し、ポリエチレンオキシドブロックポリプロピレンオキシドブロックポリエチレンオキシドブロック共重合体〔三洋化成(株)製、ニューボールPE61〕8.9gを添加し、得られた混合物を8インチシリコンウェハ上にスピンコート法により塗布し、80℃で5分間、次いで200℃、窒素下で5分間加熱したのち、さらに真空中で340℃、360℃、380℃の順でそれぞれ30分間ずつ加熱し、さらに425℃で1時間加熱し、無色透明の膜を形成した。さらに、得られた膜を下記のとおり評価した。結果を表1に示す。

【0088】膜および膜形成用組成物の評価

1. 膜の元素分析

膜の元素組成は、X線光電子分析法(XPS)より求めた。

2. 膜密度

密度は、ラザフォード後方散乱法および水素リコイル前方散乱法の分析結果より算出した。

3. 炭素含有量

膜密度の測定と同様に、ラザフォード後方散乱法および水素リコイル前方散乱法の分析結果より算出した。

【0089】4. 膜厚

多入射角エリブソメーター(Rudolph Technologies社製、Spectra Laser 200)にて測定した。

5. BJH法による空孔分布測定

COULTER社製、OMNISORP 100/360 SERIESを用いて、BJH法で測定し、下記基

準にしたがって評価した。

○; 10nm以上の細孔が5%以下。

×; 10nm以上の細孔が5%を超える。

6. 電子顕微鏡観察による空孔径測定

本文中に記載

【0090】7. 弾性率(ヤング率)

ナノインデンターXP(ナノインスツルメント社製)を用いて、連続剛性測定法により測定した。

8. 凝集破壊強度

10 本文中に記載

9. 屈折率

多入射角エリブソメーター(Rudolph Technologies社製、Spectra Laser 200)にて測定した。

10. 1%重量減少温度

セイコー電子工業(株)製、SSC5200熱重量分析装置(TGA)を用いて、窒素雰囲気中、10℃/minの昇温速度で加熱し、1%重量減少温度を測定した。

【0091】11. 誘電率

20 得られた膜に対して、蒸着法によりアルミニウム電極パターンを形成させ誘電率測定用サンプルを作成した。該サンプルを周波数100kHzの周波数で、横河・ヒューレットパッカード(株)製、HP16451B電極およびHP4284AプレジジョンLCRメータを用いてCV法により当該塗膜の誘電率を測定した。

12. CMP耐性

得られた膜を以下の条件で研磨した。

スラリー: シリカー過酸化水素系

研磨圧力: 300g/cm²

30 研磨時間: 60秒

評価は、以下の基準にて行った。

○: 変化なし

△: 一部にはがれやキズがある。

×: 全て剥がれる。

【0092】13. 重量平均分子量・数平均分子量

下記条件によるゲルパーミエーションクロマトグラフィー(GPC)(屈折率、粘度、光散乱測定)法により測定した。

試料溶液: シラン化合物の加水分解縮合物を、固形分濃度が0.25%となるように、10mMのLiBrを含むメタノールで希釈し、GPC(屈折率、粘度、光散乱測定)用試料溶液とした。

装置: 東ソー(株)製、GPCシステム モデル GPC-8020

東ソー(株)製、カラム Alpha 5000/3000

ビスコテック社製、粘度検出器および光散乱検出器

モデル T-60 デュアルメーター

キャリア溶液: 10mMのLiBrを含むメタノール

50 キャリア送液速度: 1ml/min

カラム温度：40℃

【0093】合成例1

(メタ) アクリル系重合体の合成；100mlのフラスコに、メタクリル酸イソブチル18.32g、メタクリル酸3-（トリメトキシシリル）プロピル1.68g、アゾイソブチロニトリル（AIBN）0.33g、2-メルカプトエタノール0.20gおよび3-メトキシメチルプロピオネート30gを入れ溶解させた。系内を窒素ガスで置換したのち、80℃のオイルバスで加熱しながら、7時間攪拌すると粘稠なポリマー溶液が得られた。GPC法による平均分子量を測定すると、数平均分子量が4,830、重量平均分子量が8,900であった。

【0094】実施例2

(1) テトラメトキシシラン91.2g、メチルトリメトキシシラン292.3gプロピレングリコールモノプロピルエーテル387.0gの混合溶液に、マレイン酸10.0gを水119.4gに溶かした水溶液を室温で1時間がけて滴下した。混合物の滴下終了後さらに60℃で1時間反応させたのち、減圧下で生成メタノール

	実施例1	実施例2	比較例1
$SiO_xCyHz ; x$	1.55	1.60	1.55
y	0.90	0.80	0.90
z	2.70	2.40	2.70
膜密度 (g/cm ³)	0.84	0.82	1.30
炭素含有量(atm/cm ³)($\times 10^{21}$)	6.12	5.26	9.12
膜厚 (μm)	0.90	0.85	1.01
BJH法空孔	○	○	○
電子顕微鏡空孔 (個/cm ³)	0	0	0
弾性率 (GPa)	3.2	3.4	7.0
凝集破壊強度 (MPa)	40	38	65
屈折率	1.245	1.235	1.351
1%重量減少温度 (℃)	440	450	450
誘電率	2.2	2.3	2.7
CMP耐性	○	○	○

【0097】実施例3

25%アンモニア水溶液5g、超純水320gおよびエタノール600gの混合溶液中にメチルトリメトキシシラン15g（完全加水分解縮合物換算7.4g）とテトラエトキシシラン20g（完全加水分解縮合物換算5.8g）を加え60℃で3時間反応をさせたのち、プロピレングリコールモノプロピルエーテル200gを加え、その後、減圧下で全溶液量200gとなるまで濃縮し、固形分含有量6.6%の組成物溶液を得た。得られた組成物の重量平均分子量は、520万であった。得られた組成物を8インチシリコンウエハ上にスピンコート法により塗布し、大気中80℃で5分間、次いで窒素下20

を留去することにより、重量平均分子量3,000のポリシロキサンゾルを得た。

(2) 上記(1)で得られたポリシロカゾル100gに対し、合成例1で得られた(メタ)アクリル系重合体溶液21.2g（固形分含量8.5g）を加え、60℃で1時間攪拌した。得られた溶液を8インチウエハ上にスピンコートにより塗布し、ホットプレートにより80℃で5分、200℃で5分乾燥したのち真空中425℃で1時間焼成すると透明な塗膜が得られた。実施例1と同様に評価を行った。結果を表1に示す。

【0095】比較例1

実施例1において、ポリエチレンオキッドブロックポリプロピレンオキッドブロックポリエチレンオキッドブロック共重合体を使用しない以外は、実施例1と同様に組成物を製造し、基板に塗布し加熱して、膜を形成した。得られた膜の評価を実施例1と同様に行った。結果を表1に示す。

【0096】

【表1】

20

40

50

0℃で5分間加熱したのち、さらに真空中で340℃、360℃、380℃の順でそれぞれ30分間ずつ加熱し、さらに真空中425℃で1時間加熱し、無色透明の膜を形成した。結果を表2に示す。

【0098】実施例4

実施例3記載の組成物200gをさらに全溶液量140gとなるまで濃縮し、その後、酢酸の10%プロピレングリコールモノプロピルエーテル溶液10gを添加し、固形分含有量8.8%の組成物溶液を得た。得られた組成物の重量平均分子量は520万であった。また、電導度滴定により求めた残留シラノールのカウント数は、酢酸添加前後で変化が認められなかった。得られた組成物

を 8 インチシリコンウエハ上にスピコート法により塗布し、大気中 80℃で 5 分間、次いで窒素下 200℃で 5 分間加熱したのち、さらに真空下で 340℃、360℃、380℃の順でそれぞれ 30 分間ずつ加熱し、さらに真空下 425℃で 1 時間加熱し、無色透明の膜を形成した。結果を表 2 に示す。

【0099】比較例 2

超純水 320 g の代わりに超純水 32 g、エタノール 600 g の代わりにエタノール 888 g を用いた以外は、実施例 1 と同様の操作を行い、固形分含有量 6.6% の

組成物溶液を得た。得られた組成物の重量平均分子量は、12,000 であった。得られた組成物を 8 インチシリコンウエハ上にスピコート法により塗布し、大気中 80℃で 5 分間、次いで窒素下 200℃で 5 分間加熱したのち、さらに真空下で 340℃、360℃、380℃の順でそれぞれ 30 分間ずつ加熱し、さらに真空下 425℃で 1 時間加熱し、無色透明の膜を形成した。結果を表 2 に示す。

【0100】

【表 2】

	実施例 3	実施例 4	比較例 3
S i O _x C _y H _z ; x	1.725	→	→
y	0.55	→	→
z	1.65	→	→
膜密度 (g/cm ³)	0.86	0.90	1.35
炭素含有量 (atm/cm ³) (×10 ²¹)	4.34	4.65	7.14
膜厚 (μm)	0.75	0.81	0.95
BJH 法空孔	○	○	○
電子顕微鏡空孔 (個/cm ²)	0	0	0
弾性率 (GPa)	4.5	5.0	6.0
凝集破壊強度 (MPa)	65	66	75
屈折率	1.293	1.315	1.385
1% 重量減少温度 (℃)	450	455	440
誘電率	2.2	2.3	2.7
CMP 耐性	○	○	○

【0101】

優れる。

【発明の効果】本発明の膜は、誘電率特性、機械強度に

フロントページの続き

(72) 発明者 山田 欣司

東京都中央区築地二丁目 11 番 24 号 ジェイ

エスアール株式会社内

F ターム (参考) 4J038 CG002 DD002 DE002 DF002

DL051 HA236 JA35 JC32

JC38 KA04 KA06 NA11 NA17

NA19 NA21 PA19 PB09 PC02

PC03 PC08

5F058 AA10 AC03 AF04 AG01 AH01

AH02 BA20 BC05 BF46 BH01

BJ01 BJ02